

SÉRIE A, N° 1195

N° D'ORDRE :

2062

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**André CHRÉTIEN**

PRÉPARATEUR A L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ÉTUDE DU SYSTÈME QUATERNAIRE, EAU, NITRATE  
DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM, SULFATE DE  
SODIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 MAI 1929 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

P. PASCAL.....  
E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929



SÉRIE A, N° 1195

N° D'ORDRE :

2062

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**André CHRÉTIEN**

PRÉPARATEUR A L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ÉTUDE DU SYSTÈME QUATERNAIRE, EAU, NITRATE  
DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM, SULFATE DE  
SODIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 MAI 1929 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

P. PASCAL..... }  
E. DARMOIS ..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyens honoraires*.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

|                               |   |                  |              |
|-------------------------------|---|------------------|--------------|
| <i>Profess. honoraires</i> .. | } | A. JOANNIS.      | A. LEDUC.    |
|                               |   | H. LE CHATELIER. | R. DONGIER.  |
|                               |   | H. LEBESGUE.     | E. HEROUARD. |
|                               |   | A. FERNBACH.     |              |

|                          |                                        |                               |                                           |
|--------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|
| <i>Professeurs</i> ..... | }                                      | ÉMILE PICARD.....             | Analyse supér. et algèbre supérieure.     |
|                          |                                        | G. KOENIGS.....               | Mécanique physique et expérimentale.      |
|                          |                                        | E. GOURSAT.....               | Calcul différentiel et calcul intégral.   |
|                          |                                        | P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.                |
|                          |                                        | F. WALLERANT...               | Minéralogie.                              |
|                          |                                        | H. ANDOYER.....               | Astronomie.                               |
|                          |                                        | P. PAINLEVÉ.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.     |
|                          |                                        | GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                        |
|                          |                                        | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.       |
|                          |                                        | M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés)  |
|                          |                                        | G. URBAIN.....                | Chimie générale.                          |
|                          |                                        | ÉMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |
|                          |                                        | L. MARCHIS.....               | Aviation.                                 |
|                          |                                        | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                          |
|                          |                                        | RÉMY PERRIER....              | Zoologie (Enseignement P. C. N.).         |
|                          |                                        | H. ABRAHAM.....               | Physique.                                 |
|                          |                                        | M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                     |
|                          |                                        | E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                     |
|                          |                                        | L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                     |
|                          |                                        | E. VESSIOT.....               | Théorie des fonct. et th. des transf.     |
|                          |                                        | A. COTTON.....                | Physique générale.                        |
|                          |                                        | J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie.  |
|                          |                                        | CHARLES FABRY...              | Physique.                                 |
|                          |                                        | CHARLES PÉREZ...              | Zoologie.                                 |
|                          |                                        | LÉON BERTRAND...              | Géolog. structurale et géolog. appliquée. |
|                          |                                        | R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                       |
|                          |                                        | E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                   |
|                          |                                        | P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                     |
|                          |                                        | E. BLAISE.....                | Chimie organique.                         |
|                          |                                        | P.-A. DANGEARD..              | Botanique.                                |
| P. MONTEL.....           | Mécanique rationnelle.                 |                               |                                           |
| P. WINTREBERT..          | Anatomie et histologie comparées.      |                               |                                           |
| O. DUBOSQ.....           | Biologie maritime.                     |                               |                                           |
| G. JULIA.....            | Mathématiques générales.               |                               |                                           |
| A. MAILHE.....           | Etude des combustibles.                |                               |                                           |
| L. LUTAUD.....           | Géogr. physique et géol. dynamique.    |                               |                                           |
| EUGÈNE BLOCH...          | Physique théorique et phys. céleste.   |                               |                                           |
| HENRI VILLAT....         | Mécanique des fluides et applications. |                               |                                           |
| CH. JACOB.....           | Géologie.                              |                               |                                           |
| P. PASCAL.....           | Chimie appliquée.                      |                               |                                           |
| N.....                   | Chimie minérale.                       |                               |                                           |



|                 |                         |                  |                                           |
|-----------------|-------------------------|------------------|-------------------------------------------|
| E. PÉCHARD....  | Chimie (Ens. P. C. N.). | G. BRUHAT.....   | Physique.                                 |
| V. AUGER.....   | Chimie analytique.      | H. MOUTON.....   | Chimie physique.                          |
| M. GUICHARD...  | Chimie minérale.        | L. JOLEAUD.....  | Paléontologie.                            |
| A. GUILLET..... | Physique.               | M. JAVILLIER.... | Chimie biologique.                        |
| C. MAUGUIN....  | Minéralogie.            | A. DUFOUR.....   | Physique (P. C. N.).                      |
| L. BLARINGHEM   | Botanique.              | F. PICARD.....   | Zoologie (Evolution des êtres organisés). |
| A. MICHEL-LÉVY  | Pétrographie.           | ROBERT LÉVY....  | Zoologie.                                 |
| A. DEREIMS..... | Géologie.               | L. DUNOYER.....  | Optique appliquée.                        |
| A. DENJOY.....  | Calcul diff. et int.    | A. GUILLIERMOND  | Botanique (P. C. N.).                     |
| H. BENARD.....  | Physique (P. C. N.).    | A. DEBIERNE....  | Radioactivité.                            |
| E. DARMOIS....  | Physique.               |                  |                                           |

*Secrétaire*..... DANIEL TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FIANCÉE



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

A MON MAITRE

Monsieur EUGÈNE CORNEC  
Professeur à l'Université de Strasbourg.

*Hommage de profonde gratitude.*



A Monsieur le PROFESSEUR

GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut.

*Respectueux hommage.*



# ÉTUDE DU SYSTÈME QUATERNAIRE

## EAU, NITRATE DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM, SULFATE DE SODIUM

Par André CHRÉTIEN

Préparateur à l'Université de Strasbourg.

---

### INTRODUCTION

Le nitrate de sodium du Chili occupe toujours une place d'importance mondiale dans la question de l'azote malgré le développement considérable depuis 1914 des diverses industries de fixation de l'azote atmosphérique. En 1923, le Chili fournissait encore au marché mondial plus de 32 o/o de l'azote consommé. Les grandes réserves accumulées dans les gisements, qui ne sont exploités que partiellement, assureraient la production actuelle (voisine de 3 millions de tonnes par an) pendant plusieurs siècles <sup>(1)</sup>.

Le minerai, nommé « caliche », est formé de matières insolubles cimentées par des sels solubles. Sa composition est très complexe et très variable. Les principales substances que l'on rencontre habituellement dans la partie soluble

---

(1) Nombres cités par Belisario Diaz Ossa, Professeur à l'Université du Chili : *L'industrie du nitrate de Soude au Chili*, Rome, 1925.

sont : nitrate, chlorure, sulfate, iodate, perchlorate, borate, sodium, potassium, magnésium, calcium. On peut admettre que les sels de sodium dominant.

Pour extraire le nitrate du caliche, l'industrie ne fait intervenir que l'eau.

Cette industrie est ainsi dominée par une question d'équilibres entre solutions aqueuses et sels, et de déplacement d'équilibres par variation de température.

Il se pose donc à la base un problème de solubilité.

Ce problème se retrouve toujours dès que l'on aborde une question intéressant cette industrie : ainsi, par exemple, l'étude des phénomènes complexes qui se produisent pendant les différentes opérations (lessivage du minerai concassé, cristallisation par évaporation ou par refroidissement), l'examen des procédés proposés pour remplacer les procédés actuels qui sont loin de donner entière satisfaction, la recherche de procédés nouveaux mieux adaptés à la composition du minerai utilisé actuellement (Il importe, en effet, de remarquer que l'on n'exploitait guère au début — deuxième quart du siècle dernier — que les minerais contenant au moins 50 o/o de nitrate en poids, souvent même 70 o/o ; actuellement, les caliches à 20 o/o sont regardés comme exceptionnels ; corrélativement, les pertes de nitrate ont augmenté, le nitrate restant dans les résidus peut atteindre 40 o/o du nitrate contenu dans le minerai).

Pourtant, si l'on examine les procédés utilisés, on est très surpris de constater l'absence de bases scientifiques. En effet, seules des tables de solubilité, déjà anciennes, relatives aux solutions saturées de deux sels (nitrate et chlorure) ou de trois sels (nitrate, chlorure, sulfate) sont en usage.

Il est donc nécessaire d'établir des diagrammes d'équilibre entre l'eau et les constituants salins du caliche : Travail à peu près inabordable dans sa généralité étant donnés les nombreux constituants indépendants qui devraient intervenir (dix au moins).

On est conduit à étudier méthodiquement de nombreux systèmes ne comportant qu'un petit nombre de constituants. Il y a lieu de faire un choix.

En toute première approximation on peut considérer la partie soluble du caliche comme un mélange de nitrate et de chlorure de sodium. La connaissance des équilibres dans le système comprenant ces deux sels seulement et l'eau est absolument indispensable pour une étude même très élémentaire de l'industrie du Chili.

Pour se rapprocher de la réalité, il est nécessaire de ne point faire abstraction du sulfate. On est donc amené à étudier le système quaternaire :

Eau, nitrate, chlorure, sulfate de sodium.

Nous avons pensé, en accord avec les techniciens, que cette étude pouvait présenter un certain intérêt.

[Remarquons que les substances n'existant qu'en faibles quantités dans le caliche ne seraient pas à négliger dans un travail moins limité. En effet, l'industrie travaillant d'une manière cyclique, ces substances s'accumulent dans les eaux-mères, dites « eaux vieilles » ; certaines peuvent intervenir comme phases solides pendant la cristallisation. Les unes ayant une grande valeur marchande (iode, nitrate de potassium, perchlorate de potassium) constituent des sous-produits, dont la production pourrait d'ailleurs être augmentée ; d'autres, étant toxiques pour les plantes (perchlorate, borate) ne doivent se trouver qu'en très petites quantités dans le nitrate livré à l'agriculture.]

Avant d'aborder le système quaternaire proprement dit, il était nécessaire de bien connaître les systèmes ternaires :

Eau, nitrate, chlorure de sodium ;

Eau, sulfate, nitrate de sodium ;

Eau, chlorure, sulfate de sodium.

Les données trouvées dans la bibliographie au moment où nous avons commencé nos recherches (début de 1924) ne

concernaient généralement que les solutions saturées de deux sels avec quelques mesures isolées au voisinage de la température ordinaire et une étude partielle de chacun des deux derniers systèmes dans cette région de température.

Nous avons fait une étude complète de chaque système ternaire (en collaboration avec M. E. Cornec pour le système eau, nitrate, chlorure) afin de posséder des nombres cohérents.

Tous les diagrammes figurés dans ce mémoire ne font intervenir que nos mesures.

Cette étude n'a pas été limitée aux équilibres pouvant intéresser l'industrie du Chili. Nous l'avons étendue à tout l'intervalle de température accessible sous la pression atmosphérique. Cela nous a paru intéressant du point de vue Science pure d'autant plus que les systèmes renfermant du nitrate ont été généralement laissés de côté jusqu'à présent.

Nous verrons qu'il intervient dans ce travail un sulfonitrate de sodium hydraté identique à la Darapskite, espèce naturelle rencontrée dans certains caliches.

Nous avons examiné différentes préparations de ce composé, déduites de diagrammes d'équilibre, et étudié sa déshydratation.

Nos recherches ont été effectuées entièrement au laboratoire de M. E. Cornec, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg. Nous exprimons toute notre gratitude à ce maître dévoué pour l'intérêt qu'il nous a témoigné et pour les précieux conseils qui nous furent prodigués.

Nous ne saurions oublier dans notre reconnaissance tous nos anciens professeurs de l'Institut de Chimie de Strasbourg qui nous ont toujours témoigné la plus grande bienveillance.

Nous prions Messieurs les membres de la commission d'examen d'agréer l'expression de nos vifs remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du jury.

## CHAPITRE PREMIER

### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

#### 1. — Préparation des solutions saturées.

Nous avons utilisé la méthode thermostatique qui consiste, comme on le sait, à agiter un mélange d'eau et de sels en excès, à température constante, jusqu'à saturation.

La quantité d'eau mise en œuvre est de 25 ou de 20 cm<sup>3</sup>, selon les cas, et l'excès de sels de 8 à 10 g. La composition des mélanges soumis à l'expérience est choisie de façon à déterminer, avec précision, les diagrammes d'équilibre au moyen d'un minimum de déterminations.

Une éprouvette de verre « pyrex » reçoit le mélange considéré, on la ferme ensuite par un bouchon de caoutchouc à deux ou trois trous traversés à frottement dur par un tube de verre. Le tube central sert de guide à un agitateur rotatif actionné mécaniquement ; les autres, qui sont habituellement fermés par des obturateurs de verre, permettent l'introduction des préleveurs de solutions, sans déboucher l'éprouvette. L'agitateur est raccordé à l'axe moteur par un petit relais souple. Le montage permet de faire varier à volonté, très facilement, la longueur de cet axe.

Nous utilisons toujours, pour la rapidité du travail, une série de cinq ou six éprouvettes maintenues à la même température et solidaires du même axe moteur. Un support approprié réunit une série d'appareils.

*Thermostats.* — Pour réaliser les différentes températures nécessaires à cette étude, trois modèles de thermostats sont employés.

Entre  $0^{\circ}$  et  $35^{\circ}$ , ce sont des bacs de verre contenant de l'eau. Cette eau, qui est agitée mécaniquement, peut être chauffée par une ou plusieurs lampes à incandescence logées dans des éprouvettes immergées; on peut également la refroidir au moyen d'un courant d'eau froide circulant dans un serpentín placé dans le bac. Le circuit des lampes est solidaire d'un régulateur de température sensible.

Les températures supérieures à  $35^{\circ}$  sont obtenues à l'aide de jaquettes thermostatiques en « pyrex » rappelant celles utilisées par Tourneux (1). Il est possible de maintenir à l'intérieur de nos appareils une pression inférieure ou supérieure à celle de l'atmosphère de façon à modifier, à volonté, la température d'ébullition du liquide de chauffe. En choisissant convenablement ce liquide, deux « batteries », seulement, suffisent pour réaliser toutes les températures voulues entre  $35^{\circ}$  et  $123^{\circ}$ .

Enfin, pour les températures inférieures à  $0^{\circ}$ , les thermostats sont constitués par des vases de verre épais contenant un mélange eutectique en fusion. Ce dispositif a donné toute satisfaction. Ainsi, nous avons fait des expériences à  $-10^{\circ}6$  avec l'eutectique  $H_2O - KCl$ .

Dans ces différents thermostats, la température reste constante avec une précision très satisfaisante pour les déterminations que nous envisageons. Ainsi, pendant une journée de travail (11 à 12 heures) l'amplitude des oscillations de la température ne dépasse pas  $\pm 0^{\circ}1$  avec les jaquettes et  $\pm 0^{\circ}05$  avec les bacs.

La température est lue sur des thermomètres au  $1/10$  de degré, corrigés préalablement par comparaison avec des thermomètres de Baudin.

*Prélèvement et analyse des solutions.* — Nous avons utilisé différents préleveurs de solutions dont une pipette densimètre à capillaire. Selon la nature des phases solides, il se fait une précipitation parfaite des cristaux au fond de

l'éprouvette dès que l'on cesse l'agitation ou, au contraire, une boue cristalline reste en suspension dans la solution. Il est nécessaire, dans ce cas, de filtrer la solution à travers une bourre d'ouate remplissant un petit tube de verre que l'on ajuste, à l'aide d'un caoutchouc, sur l'extrémité inférieure du préleveur.

La pipette remplie de solution est pesée puis vidée de son contenu dans un petit cristalliseur. L'extrait sec de la solution, obtenu par évaporation au bain-marie suivie d'étuvage à 130°, est repris par l'eau et analysé.

Selon sa concentration, le chlorure est dosé gravimétriquement comme chlorure d'argent ou volumétriquement par la méthode au chromate de potassium (Mohr). Le sulfate est obtenu par précipitation en sulfate de baryum après transformation du nitrate en chlorure par double évaporation à siccité en présence d'acide chlorhydrique concentré. On sait, en effet, que la présence du nitrate peut causer de graves erreurs dans ce dosage par suite de l'entraînement de nitrate de baryum par le précipité (<sup>1</sup>).

On obtient le nitrate par différence. Nous avons vérifié que ce mode de dosage donne toute satisfaction en analysant différents mélanges de composition connue.

*Densité des solutions.* — Contrairement à l'usage, nous avons déterminé la densité (masse spécifique) de toutes les solutions saturées, sauf pour les températures inférieures à 0°.

Cette propriété est, en effet, une donnée très utile pour contrôler la marche des phénomènes. Sa variation suit, en général, la variation de la composition ; de plus, la connaissance de la densité permet de rapporter les concentrations à

---

(<sup>1</sup>) Voir notamment : A. CARNOT, *Traité d'analyse des substances minérales*, t. II, 1904, p. 452, Paris.

un volume constant de solution, le litre par exemple, ce qui peut être très utile <sup>(1)</sup>.

La détermination d'une densité comporte deux pesées : celle du densimètre plein d'eau à la température considérée et celle du densimètre plein de solution. La première pesée détermine la capacité du préleveur, connaissant la masse spécifique de l'eau à la même température (sur la base densité de l'eau à  $4^0 = 1,000$ ).

La densité cherchée est le rapport :

$$\frac{\text{masse de solution à } t^0}{\text{capacité du densimètre à } t^0}.$$

Les densimètres utilisés dans nos mesures ont une capacité voisine de  $1 \text{ cm}^3$  2.

Toutes les densités que nous avons déterminées sont comprises entre 1,005 et 1,517. L'expérience nous a montré que les déterminations successives de la densité d'une même solution, comprise entre ces limites, ne diffèrent que de quelques unités de la quatrième décimale.

*Remarques.* — 1° Pour s'assurer que l'équilibre est atteint nous déterminons la densité de la solution à plusieurs heures d'intervalle ; l'agitation est poursuivie tant que les nombres trouvés diffèrent d'une quantité supérieure à l'erreur expérimentale possible ( $\pm 0,001$ ).

En réalisant une agitation très énergique, nous n'avons jamais eu à prolonger la durée des expériences au delà de 11 heures.

Nous avons observé dans quelques expériences que la variation de densité de la solution est très lente au voisinage de la saturation ; on pourrait donc prendre pour un état d'équilibre une non-saturation. Pour éviter cette cause

---

(1) Les diagrammes établis de cette façon sont d'un emploi délicat pour l'étude de certains problèmes, refroidissement des solutions par exemple, puisque les densités, donc les volumes, varient au cours des opérations étudiées.

d'erreur, nous avons vérifié, dans de nombreux cas, que l'état final n'est pas modifié lorsque la solution est refroidie ou réchauffée, puis ramenée à la température initiale.

2° Au début de nos expériences, nous avons observé très souvent, la formation de grumeaux dès que l'eau et les sels étaient réunis dans l'éprouvette. Ces masses, dues généralement à la formation d'un feutrage de fines aiguilles de sel double qui enrobe les sels non dissous, sont très difficiles à désagréger. Elles sont parfois gênantes ; aussi est-il préférable d'éviter leur formation. Pour cela, nous opérons de la façon suivante : l'éprouvette ne contenant que l'eau nécessaire à l'expérience est mise en place dans le thermostat ; puis, on réalise une agitation très énergique pendant qu'on introduit, par petites quantités, les sels très finement divisés. Le sulfate de sodium étant pris sous forme anhydre ou sous forme de décahydrate selon que la température de l'expérience est supérieure ou inférieure au point de transition de ce sel.

3° Les impuretés, même en très petites quantités, pouvant influencer fortement la solubilité des sels, nous n'avons utilisé que des sels soigneusement purifiés. Les sels purs du commerce ont été soumis à plusieurs recristallisations dans l'eau distillée. Les densités de la solution saturée à 25° des produits provenant de deux cristallisations successives sont alors pratiquement identiques.

*Composition des phases solides.* — L'analyse directe des phases solides nécessiterait la séparation parfaite des cristaux et de la solution-mère. Cette opération est pratiquement impossible (1). Après différents essais, nous avons renoncé à la méthode directe, pour utiliser des méthodes graphiques d'analyse indirecte.

---

(1) TOURNEUX et Mlle PERNOT (2) ont obtenu récemment des résultats intéressants en utilisant la centrifugation, mais la méthode ne semble pas applicable aux températures élevées.

De plus, le microscope polarisant nous a été très utile pour identifier les phases solides salines, ces phases solides étant en petit nombre (six seulement) et présentant des aspects très différents sous le microscope.

## 2. — Points de transition.

Les points de transition ont été déterminés par analyse thermique (courbes de refroidissement et courbes de réchauffement). Pour cela, plusieurs mélanges (généralement trois) de compositions très différentes sont mis en œuvre. L'éprouvette à expérience est placée dans une éprouvette de diamètre intérieur légèrement plus grand de manière à ralentir le refroidissement grâce au manchon d'air interposé ; le tout est disposé dans un thermostat réglé quelques degrés au-dessous de la température de transition, donnée approximativement par une expérience préliminaire. On agite régulièrement la masse à l'aide du thermomètre et la température est lue toutes les minutes. L'agitation devient de plus en plus difficile à mesure que se fait l'hydratation du sel. Vers la fin de la transformation, tout est pris en masse. L'éprouvette contenant le mélange et son enveloppe sont alors retirées du thermostat et placées dans un vase rempli de sciure de bois ; le réchauffement est ainsi très lent.

Les courbes de refroidissement et les courbes de réchauffement obtenues dans ces conditions sont très régulières et présentent de très bons paliers.

Lorsque le palier s'est prolongé pendant une dizaine de minutes, on prélève une quantité de solution, suffisante pour l'analyse, à l'aide d'un préleveur muni d'un filtre d'ouate, car on a affaire à une pâte épaisse.

### 3. — Points d'eutexie.

La détermination précise des points d'eutexie est une opération délicate si l'on en juge par les résultats très discordants obtenus pour un même sel par différents auteurs. Il existe même des différences importantes entre les données d'un même auteur concernant un même point selon que l'expérience a été réalisée en fondant ou en solidifiant le mélange (p. 18).

Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêté à la méthode suivante qui a donné de bons résultats :

Nous faisons deux séries d'expériences pour chaque eutectique ; la première servait uniquement à déterminer la température, la seconde était conduite pour obtenir la composition.

*Température.* — Le mélange d'eau et de sels mis en œuvre est placé dans une éprouvette en verre « Pyrex » que l'on introduit dans une autre éprouvette de dimensions légèrement supérieures, une bague de caoutchouc la maintient. L'ensemble est plongé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone ; on l'en retire lorsque la congélation du mélange de sels et d'eau est complète (sa température est alors d'environ  $-30^{\circ}$ ) pour le placer dans un vase de Dewar non argenté où il se réchauffe lentement.

On construit la courbe de réchauffement en lisant la température toutes les minutes sur un thermomètre au  $1/10$  de degré.

Cette courbe présente trois parties ; celle qui correspond à la fusion de l'eutectique est une droite très légèrement inclinée sur l'axe des températures, ce qui indique une faible élévation de température ; ce phénomène est dû sans doute à la mauvaise conductibilité thermique de la masse, qu'il est d'ailleurs impossible d'agiter. Nous avons adopté comme température eutectique la moyenne arithmétique des deux valeurs extrêmes dont l'écart n'a jamais dépassé  $0^{\circ}2$ .

Plusieurs mélanges de compositions très différentes furent mis en œuvre pour chaque eutectique ; les résultats ont été très concordants.

*Composition.* — Nous avons analysé la solution prélevée lors de la fusion de l'eutectique. L'expérience est conduite comme pour la détermination de la température, mais le préleveur, muni de son filtre, est placé dès le début dans un petit tube plongeant dans le mélange.

*Remarque.* — Parmi les difficultés rencontrées au cours de nos expériences sur les points d'eutexie, la plus fréquente était due à la rupture de l'éprouvette contenant le mélange. Cet accident qu'il faut éviter, sinon l'expérience n'a aucun sens, survenait le plus souvent au cours du refroidissement, parfois pendant le réchauffement. Il n'est pas causé par les variations brusques de température, puisque le réchauffement est très lent avec le dispositif adopté (il faut au moins quatre heures pour que la température passe de  $-30^{\circ}$  à  $-20^{\circ}$ ), mais il semble dû aux forces qui se développent dans l'eutectique. En garnissant la paroi interne du tube à expérience d'une mince gaine de vaseline la rupture de ce tube est généralement évitée <sup>(1)</sup>.

#### 4. — Points d'ébullition des solutions saturées.

En dehors des solutions saturées ne renfermant qu'un sel, nous n'avons étudié au point de vue de l'ébullition, que les solutions constantes des systèmes ternaires et du système quaternaire (on sait qu'il s'agit des solutions en équilibre respectivement avec deux ou trois phases solides).

*Température.* — Le mélange de sels en excès et d'eau contenu dans une éprouvette de « Pyrex » est chauffé, en

---

(1) Le thermomètre est protégé par un tube de verre contenant du mercure qui entoure la partie immergée.

l'agitant mécaniquement, dans un thermostat dont la température est suffisante pour provoquer l'ébullition de la solution. La température de cette solution est lue toutes les minutes sur un thermomètre au 1/10 de degré. La courbe de chauffe présente un bon palier si l'ébullition est bien régulière (la variation de température est inférieure à 0°1 pendant une demi-heure). Finalement, la masse de sel déposée par évaporation devenant considérable, l'ébullition se fait mal et la température lue sur le thermomètre s'élève. La vraie température d'ébullition est voisine de celle du palier. On répète l'expérience en réduisant l'écart entre la température du thermostat et la température d'ébullition observée, ce qui donne un nouveau palier à température légèrement inférieure, se rapprochant davantage de la vraie valeur. Cette dernière s'obtient par extrapolation pour un écart nul.

*Composition.* — Le prélèvement d'une solution en ébullition est très difficile à effectuer correctement; il se fait, habituellement, un abondant dépôt salin dans le préleveur ce qui dénote une évaporation notable. Nous avons, pour cette raison, renoncé à la méthode par prélèvement.

La composition des solutions a été déterminée par extrapolation.

Nous avons construit, pour cela, les diagrammes concentrations-températures en utilisant les compositions centésimales. Les courbes sont alors très voisines de droites et l'extrapolation ne portant que sur un ou deux degrés est sûre.

*Pour plus de clarté, tous nos nombres expérimentaux sont rassemblés à la fin du mémoire (pages 62 et suivantes).*

---

## CHAPITRE II

### LES SYSTÈMES BINAIRES

Depuis Gay-Lussac (3), différents auteurs ont fait des mesures de solubilité concernant le nitrate, le chlorure et le sulfate de sodium, trois sels usuels ; il semblerait donc, à première vue, qu'il est superflu d'en faire de nouvelles.

Cependant, si l'on rassemble sur un même diagramme les données d'origines différentes, on constate que la courbe de solubilité du sel considéré est mal déterminée ; c'est que les nombres relatifs à une même température présentent des écarts souvent considérables. Ainsi, par exemple, à  $70^{\circ}$  100 g. d'eau ne dissolvent que 130 g. de nitrate d'après Gay-Lussac, tandis qu'ils en dissolvent 142 g. 3 d'après Maumené (4).

De plus, en général, les mesures de chaque auteur ne concernent qu'un intervalle de température restreint, certaines même sont isolées.

Enfin, dans le cas du nitrate et du chlorure, les données concernant le point d'eutexie ne concordent pas avec celles que fournit l'intersection de la courbe de sel et de la courbe de glace.

Nous avons, au début de nos recherches, effectué de nouvelles mesures qui déterminent d'une manière complète la courbe de solubilité et celle de glace de chacun des trois sels considérés ; de cette façon, les diagrammes qui figurent dans tout notre travail sont tracés uniquement à l'aide de nos nombres.

1. — Le système  $H^2O - NO^3Na$ 

Citons parmi les auteurs de mesures relatives à la solubilité du nitrate de sodium :

Berkeley (5), Marcel Oswald (6) et Reinders (7) dont les données se rapportent à différentes températures comprises entre  $0^0$  et  $103^0$  ;

Nicol (8), Coppadoro (9), Fedotieff et Koltienow (10), Kenjiro-Uyeda (11), Haigh (12), Massink (13) et Mondain-Monval (14) n'ont fait que quelques déterminations au voisinage de la température ordinaire.

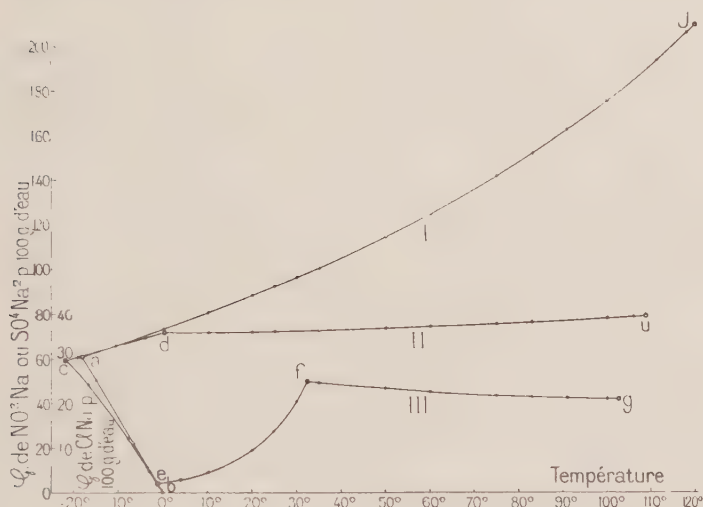


Fig. 1. — Courbes de solubilité et courbes cryoscopiques

|     |            |
|-----|------------|
| I   | $NO^3Na$   |
| II  | $ClNa$     |
| III | $SO^4Na^2$ |

A l'aide des nombres qui résultent de nos mesures, nous avons tracé la courbe I (fig. 1) en portant suivant deux axes rectangulaires la température (abscisse) et la concentration du nitrate en grammes pour 100 g. d'eau (ordonnée).

Dans cette figure, les points fournis par des mesures sont

entourés d'un petit cercle ; il en sera de même, sauf indication contraire, dans tout notre travail.

Cette courbe n'a que deux branches, le sel ne forme point d'hydrate ; la branche du nitrate (*aj*), qui est limitée au point d'ébullition sous la pression atmosphérique normale (point *j*), tourne nettement sa convexité vers l'axe des températures (<sup>1</sup>).

Les nombres de Berkeley se placent presque exactement sur la courbe ainsi que le montre le tableau suivant :

| Tempé-<br>ratures | G. de NO <sup>3</sup> Na pour 100 g.<br>de solution |          | Densités des solutions |          |
|-------------------|-----------------------------------------------------|----------|------------------------|----------|
|                   | Chrétien                                            | Berkeley | Chrétien               | Berkeley |
| 0°                | 42,3                                                | 42,2     | 1 352                  | 1 353    |
| 25°               | 47,9                                                | 47,9     | 1 392                  | 1 393    |
| 50°               | 53,3                                                | 53,3     | 1 429                  | 1 430    |
| 75°               | 58,6                                                | 58,6     | 1 469                  | 1 469    |
| 100°              | 63,7                                                | 63,6     | 1 507                  | 1 507    |
| 118°              | 67,4                                                | 67,4     | 1 535                  | 1 536    |

(On voit que l'accord des mesures de densités est aussi très satisfaisant).

Il n'en est pas de même, en général, des données des autres auteurs précédemment cités, exception faite des trois nombres de Mondain-Monval ; l'écart est même très important pour certains nombres de Marcel Oswald et surtout de Massink ; ce dernier indique une concentration pour 100 g. d'eau de 90 g. 4 à 25° et de 97,2 à 35° alors que nous avons trouvé, respectivement, 92,1 et 100,1.

L'expérience nous a donné 120°1 comme température d'ébullition de la solution saturée, sous la pression atmosphérique normale ; Berkeley et Appleby (15) indiquent un nombre très voisin (120,20).

La branche de la glace (*ab*), déterminée par des mesures

---

(<sup>1</sup>) En utilisant les compositions centésimales, on obtient une courbe qui se confond pratiquement avec une droite ; cela est à prendre en considération lorsque l'on fait des interpolations.

cryoscopiques, ne s'éloigne pas sensiblement de celle que l'on peut tracer avec les nombres de De Coppet (16) et de Rudolf (17); les points relatifs aux mesures assez récentes de Rodebush (18) se placent de part et d'autre de notre courbe.

Le point d'intersection de la branche du sel et de celle de la glace a pour coordonnées :

|                     |         |
|---------------------|---------|
| Température . . .   | — 17°7  |
| Concentration . . . | 60 g. 8 |

ces nombres sont voisins de ceux que nous avons obtenus par détermination directe :

|                     |         |
|---------------------|---------|
| Température . . .   | — 17°7  |
| Concentration . . . | 60 g. 9 |

De Coppet (19), Mazzotto (20) et Rodebush indiquent respectivement : — 18°5, 58 g. 5 ; — 17°9 ; — 17°46, 62,50.

## 2. — Le système $H^2O - ClNa$ .

On sait que le chlorure de sodium peut exister sous deux formes, anhydre et dihydrate; Meyerhoffer et Saunders (21) indiquent + 0°15 comme température de transition entre ces deux états.

De Coppet (22), puis Berkeley (*loc. cit.*) ont fait des mesures de solubilité du sel anhydre à différentes températures comprises entre le point de transition et le point d'ébullition de la solution saturée sous la pression atmosphérique; les résultats ne sont pas concordants.

La branche du dihydrate a été déterminée par Matignon (23) et la branche de la glace par Rodebush (*loc cit.*).

A l'aide de nos nombres, nous avons tracé la courbe II (fig. 1); cette courbe a trois branches : *bc* (glace), *cd* ( $ClNa, 2H^2O$ ) et *du* ( $ClNa$ ); ici encore, nos nombres s'accordent avec ceux de Berkeley d'une façon très satisfaisante <sup>(1)</sup>.

(1) Pour plus de clarté, l'échelle utilisée pour les concentrations en chlorure est double de celle des concentrations en nitrate ou en sulfate.

Le résultat trouvé pour la température de transition,  $+ 0^{\circ}2$ , est pratiquement identique à celui qu'indiquent Meyerhoffer et Saunders.

D'autre part, la détermination directe du point d'eutexie nous a donné les nombres suivants :

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| Température . . .   | — $21^{\circ}6$           |
| Concentration . . . | 29 g. 7 pour 100 g. d'eau |

Ces nombres diffèrent de ceux indiqués par Rodebush (*loc. cit.*) : —  $21^{\circ}12$ , 30 g. 4 ; ils correspondent, par contre, aux coordonnées du point d'intersection de la branche du dihydrate (*cd*) et de la branche de la glace (*bc*). Ajoutons que Mazzotto (*loc. cit.*) a trouvé —  $21^{\circ}4$  et —  $22^{\circ}$  selon qu'il opérerait par solidification ou par fusion de l'eutectique.

Enfin, d'après nos mesures, la température d'ébullition de la solution saturée, sous la pression atmosphérique normale, est  $108^{\circ}8$  et la concentration 39 g. 6, point *u* ; Berkeley et Appleby (*loc. cit.*) indiquent  $108^{\circ}668$ .

### 3. — Le système $H_2O - SO_4Na^2$ .

Le sulfate de sodium est un des sels les plus étudiés au point de vue solubilité ; Lœwel (24), après Gay-Lussac (*loc. cit.*), en fit l'objet de recherches remarquables.

La température de transition entre le décahydrate et le sel anhydre a été déterminée avec grand soin à différentes reprises, en particulier par Richards et Wells (25) et par Dickenson et Muller ( $32^{\circ}383 \pm 0,001$ ) (26), elle est donc connue avec précision ; on sait qu'elle constitue un repère thermométrique.

Berkeley (*loc. cit.*) donne une série de nombres qui permettent de tracer la courbe de solubilité du sulfate anhydre et celle du sel de Glauber.

Plus récemment, Richards et Yngve (27) ont déterminé la

solubilité du sel de Glauber avec une extrême précision (méthode thermostatique) à cinq températures comprises entre  $15^{\circ}$  et  $25^{\circ}$  dans le but d'utiliser cette solubilité pour la détermination des températures dans l'intervalle correspondant, les températures sont données avec trois décimales ainsi que les solubilités.

Comme pour le nitrate et le chlorure, nos mesures sont en bon accord avec celles de Berkeley; elles déterminent les courbes III (fig. 1); on reconnaît la forme classique de ces trois courbes : *be* (glace), *ef* (sel de Glauber) et *fg* (sulfate anhydre).

Nous avons retrouvé par analyse thermique, comme température d'eutexie, le résultat indiqué par De Coppet (28), —  $1^{\circ}2$ .

Enfin, la température d'ébullition de la solution saturée, sous la pression atmosphérique normale, est d'après nos mesures  $102^{\circ}7$  (concentration pour 100 g. d'eau 42 g. 1, point *g*); ce nombre est voisin de celui donné par Berkeley et Appleby (*loc. cit.*)  $102^{\circ}885$ , mais il diffère du nombre qu'indiquent Matignon et Meyer (29),  $102^{\circ}$ .

Ainsi donc, si nos mesures de solubilité concernant le nitrate, le chlorure et le sulfate de sodium s'éloignent parfois de celles de différents auteurs, elles sont toujours en très bon accord avec celles de Berkeley; ces dernières peuvent être considérées comme précises, étant donnée la technique employée; nous ne pouvions songer à apporter autant de soins à nos expériences en raison du grand nombre de mesures qu'il s'agissait d'effectuer.

---

## CHAPITRE III

### LE SYSTÈME TERNAIRE : EAU, NITRATE DE SODIUM. CHLORURE DE SODIUM

La connaissance complète des phénomènes d'équilibre dans le système eau, nitrate de sodium, chlorure de sodium est nécessaire pour une étude, même très élémentaire, de l'industrie du nitrate chilien, puisque la partie soluble de presque tous les « caliches » peut être considérée, en toute première approximation, comme un mélange de nitrate et de chlorure de sodium.

Quand nous avons abordé ce travail, il n'existait dans la bibliographie que des données sur la composition de la solution saturée des deux sels aux températures de 5°, 25°, 50° et 100° (Reinders, *loc. cit.*), exception faite de la détermination d'isothermes au voisinage de la température ordinaire par différents auteurs. Citons notamment : Nicol, Kenjiro Uyeda, Coppadoro et Reinders (tous *loc. cit.*), Leather et Mukerji (30).

Le diagramme complet d'équilibre n'était donc pas connu ; de plus, les données ne s'accordaient pas ; aussi avons-nous fait une étude complète du système.

Depuis la fin du travail, deux publications sur ce sujet ont paru, à notre connaissance ; l'une, de Frowein et Mühlendall (31) ne concerne que les solutions saturées de deux sels aux températures de 0°, 40°, 60° et 80° ; l'autre, de Hölzl et Crologino (32) concerne un travail d'ensemble. Nous y reviendrons dans la suite.

## 1. — Isothermes.

On sait que si l'on porte selon deux axes de coordonnées les concentrations des deux sels dans les solutions bisalines saturées, les points obtenus déterminent une courbe dite *isotherme*, formée généralement de plusieurs branches.

*Intervalle 25°-75°.*

L'isotherme de 25° n'a que deux branches, AD et BD (fig. 2; représentation triangulaire. La composition d'un

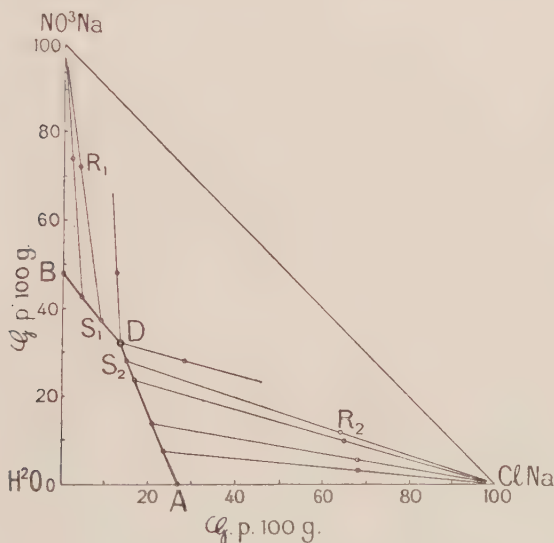


Fig. 2. — Isotherme de 25°.

mélange quelconque d'eau et des deux sels est comptée en grammes pour 100 g. du mélange et correspond à un point du triangle rectangle isocèle de référence. Le sommet de l'angle droit correspond à l'eau et les autres sommets aux deux sels).

La détermination des phases solides a été faite par la méthode des restes, de Schreinemakers (33), dont le principe est bien connu (1).

Le fait que toutes les droites solution-reste (telles que  $S_1R_1$ ) relatives à la branche BD viennent converger au sommet  $NO^3Na$  prouve que cette branche correspond, tout entière, au nitrate. De même, la branche DA correspond au chlorure, puisque toutes les droites solution-reste (telles que  $S_2R_2$ ) vont converger au sommet  $ClNa$ .

Le point D, intersection des deux branches, figure la solution saturée de nitrate et de chlorure, solution dite *constante* car sa composition ne varie pas si l'on y ajoute l'un ou l'autre des sels (2).

Les phénomènes sont donc très simples.

Les isothermes de 50° et de 75° (représentées dans le diagramme d'ensemble de la figure 9, page 30) n'ont, également, que deux branches correspondant aux sels simples.

Des expériences faites aux températures intermédiaires de 40° et de 60° ont montré qu'il existe, à ces températures, une solution saturée de nitrate et de chlorure ; nous en avons fixé la composition.

#### *Intervalle 75°-100°.*

Des expériences de Lortsch (3) sur la lixiviation de « caliches » riches en chlorure ayant révélé des anomalies qui s'expliqueraient par l'existence d'un sel double (un nitrochlorure) aux températures supérieures à 80°, nous nous attendions à trouver une isotherme formée de trois branches à 100°. L'expérience n'a point confirmé cette idée. De plus, la détermination des phases solides a montré qu'aucune par-

(1) Rappelons que l'on nomme « reste » le solide non dissous imprégné d'eau-mère que l'on a retiré de la solution.

(2) Tous les mélanges dont le point figuratif tombe dans la région  $NO^3Na - D - ClNa$  conduisent à une solution de composition D.

(3) Voir Belisario Diaz Ossa. *Tecnologia del Salitre*, Santiago, 1917, p. 74.

tie des deux branches de la courbe ne correspond à un sel double.

La méthode, par contre, conduit à penser qu'il existe des cristaux mixtes.

En effet, les droites solution-reste relatives à la branche DA (fig. 3, schématique) ne passent pas par le sommet ClNa mais

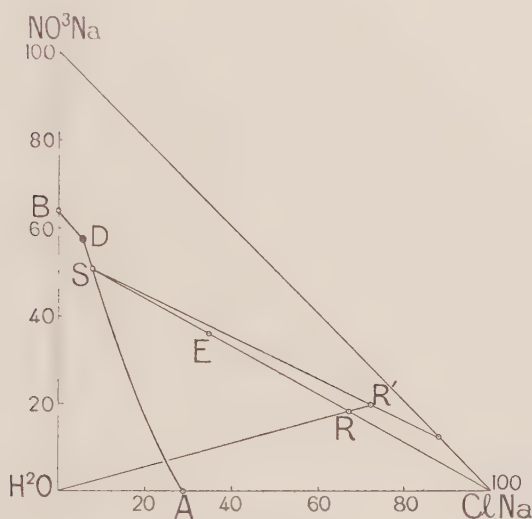


Fig. 3.

coupent l'hypoténuse en des points qui s'éloignent de ce sommet à mesure qu'il s'agit de solutions plus riches en nitrate. La teneur en nitrate de ces cristaux augmenterait avec celle de la solution-mère tout en restant faible; maximum 3 o/o (cristaux formés dans les solutions presque saturées de nitrate).

Le phénomène étant assez petit, nous avons pensé que l'imperfection inévitable des mesures pouvait, peut-être, expliquer les faits observés.

Il suffit d'admettre qu'il se produit une évaporation de

l'eau-mère contenue dans le reste R, avant le moment où on le pèse, pour obtenir un résultat d'analyse correspondant au point R', tel que la droite SR' ne passe pas par le sommet ClNa malgré l'absence de cristaux mixtes. Le calcul montre que la perte d'eau doit être au maximum de 0 g. 05 pour un reste d'environ 6 g.; une évaporation de cet ordre ne nous semble pas improbable, la séparation du reste étant effectuée à 100°.

*Méthode des ensembles.* — Il est évident que le point E figuratif du mélange de sels et d'eau mis en œuvre (« ensemble ») est sur la droite SR. Donc, les différentes droites solution-ensemble relatives à une même phase solide convergent, comme les droites solution-reste, au point correspondant à cette phase solide. La position des points figuratifs des ensembles est connue avec précision (pesées), à condition d'éviter l'évaporation de la solution pendant la durée de l'expérience. Nous avons atteint ce résultat en effectuant l'agitation sous une couche d'huile de paraffine. Dans ces conditions, toutes les droites solution-ensemble relatives à la branche AD vont converger au sommet ClNa. Cela prouve que les phases solides sont les sels simples à l'état de pureté <sup>(1)</sup>.

Il en est de même aux températures de 83° et de 91°.

#### *Températures supérieures à 100°.*

Des expériences effectuées à 111°2 et à 119°8 ont montré qu'il existe encore, à ces températures, une solution saturée de nitrate et de chlorure.

---

(1) Des expériences rapides de clairgée effectuées sur les cristaux que nous supposons être des cristaux mixtes nous avaient montré que le produit obtenu renfermait moins de 1/1 000 de nitrate. C'est bien ce que l'on doit constater si la phase solide est le chlorure pur. L'expérience pourtant n'est point concluante car les cristaux mixtes peuvent se dissocier très rapidement dès qu'ils sont retirés de la solution-mère, lorsqu'ils se sont formés à haute température. Ce fait a été constaté récemment dans le cas du nitrate de sodium et du nitrate de potassium, par E. Cornec et H. Krombach.

Cette solution bout à  $121^{\circ}4$  sous la pression atmosphérique normale.

Dès que la température s'élève au-dessus de  $100^{\circ}$ , le domaine des solutions non saturées devient limité par la ligne d'ébullition  $a_0b_0$  qui grandit rapidement à mesure que la température est plus élevée (fig. 4, relative à  $105^{\circ}$ ).

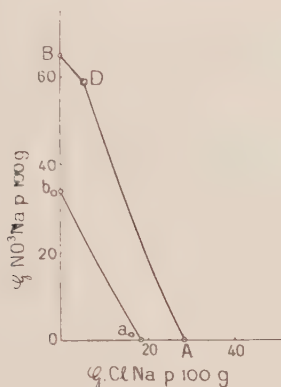


Fig. 4. — Isotherme de  $105^{\circ}$ .

Le point  $a_0$  vient se confondre avec le point A à  $108^{\circ}8$ ; à partir de cette température, la branche du chlorure est limitée par la ligne d'ébullition. Cette ligne limite, à son tour, la branche du nitrate à partir de  $120^{\circ}1$ .

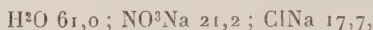
Au-dessus de  $120^{\circ}1$ , l'isotherme est donc formée de deux branches qui n'atteignent plus les axes de coordonnées.

#### *Températures inférieures à $25^{\circ}$ .*

Nous avons reconnu l'existence de la solution constante D (phases solides :  $\text{NO}_3\text{Na}$  et  $\text{ClNa}$ ) aux températures de  $20^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$  et  $5^{\circ}$ .

*Point de transition du chlorure en présence de nitrate.*  
L'analyse thermique de mélanges d'eau, de nitrate et de chlorure nous a montré que la température de transition du chlorure en présence de nitrate solide est —  $5^{\circ}85$ .

A cette température, une solution de composition centésimale :



est en équilibre avec les trois solides :



Au-dessous de  $+0,02$  (point de transition du chlorure, p. 18), l'isotherme comprend une nouvelle branche correspondant au chlorure dihydraté et il existe une deuxième solution saturée de deux sels : les deux chlorures. De plus, au-dessous de  $0^\circ$ , apparaît la branche de la glace.

A mesure que la température s'abaisse, la branche cryoscopique  $a_1b_1$  (fig. 5, température  $-4^\circ$ , interpolation) s'étend ;

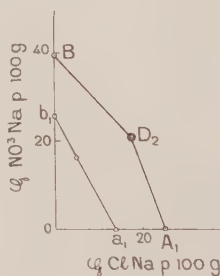
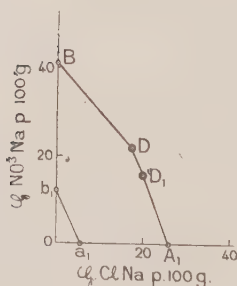


Fig. 5. — Isotherme de  $-4^\circ$ . Fig. 6. — Isotherme de  $-10^\circ$ .

il en est de même de la branche du chlorure dihydraté  $A_1D_1$  ; celle du chlorure anhydre  $DD_1$ , au contraire, diminue rapidement ; elle disparaît à  $-5,85^\circ$ .

Entre  $-5,85^\circ$  et  $-17,7^\circ$ , l'isotherme (fig. 6, température  $-10,6^\circ$ ) a trois branches :  $BD_2$  (nitrate),  $D_2A_1$  (chlorure dihydraté),  $a_1b_1$  (glace), mais il existe une seule solution en équilibre avec deux solides, nitrate et chlorure dihydraté (point  $D_2$ ).

*Point d'eutexie ternaire.* — Nous avons déterminé les

courbes de réchauffement de mélanges d'eau et des deux sels simples en proportions variables; toutes ces courbes ont présenté un palier à des températures voisines de  $-24^{\circ}30$  (Valeurs comprises entre  $-24^{\circ}25$  et  $-24^{\circ}35$ ).

Il n'existe donc qu'un seul eutectique ternaire et, par suite, aucune combinaison entre le chlorure et le nitrate à ces basses températures.

Le point  $b_1$  vient se confondre avec le point B à  $-17^{\circ}7$  (température d'eutexie du nitrate de sodium, page 17). Au-dessous de cette température, il existe une nouvelle solution saturée de deux phases solides: la glace et le nitrate (point  $f_1$ ) (fig. 7-I, température  $-20^{\circ}$ , interpolation).

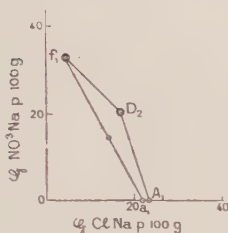


Fig. 7-I. — Isoth. de  $-20^{\circ}$ .

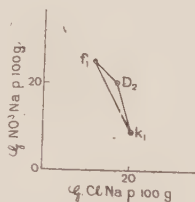


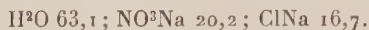
Fig. 7-II. — Isoth. de  $-23^{\circ}$ .

La branche du chlorure hydraté est limitée, à son tour, par la branche de la glace à  $-21^{\circ}6$  (température d'eutexie du chlorure de sodium, page 18). Au-dessous de  $-21^{\circ}6$ , l'isotherme prend la forme d'un triangle curviligne ( $f_1D_2k_1$ ) (fig. 7-II, température  $-23^{\circ}$ , interpolation) dont les sommets correspondent à des solutions en équilibre avec deux espèces cristallines :

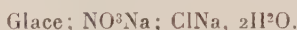
- glace et nitrate (point  $f_1$ ),
- glace et chlorure dihydraté (point  $k_1$ ),
- nitrate et chlorure dihydraté (point  $D_2$ ).

Les compositions de ces solutions se rapprochent rapidement à mesure que la température s'abaisse; elles deviennent confondues à  $-24^{\circ}30$ .

A cette température, une solution de composition centésimale :



est en équilibre avec les trois phases solides :



## 2. — Diagrammes d'ensemble.

Il peut être utile de rassembler les données expérimentales dans un même diagramme ; on obtient ainsi une représentation d'ensemble des phénomènes d'équilibre. Un moyen commode est d'utiliser comme système de référence un trièdre trirectangle. A une solution quelconque de nitrate et de chlorure correspond un point du trièdre, dont les coordonnées sont : la température, la concentration en nitrate et la concentration en chlorure. Les points correspondant aux solutions saturées déterminent une surface polyédrique à nappes gauches dite *surface de cristallisation* qui s'appuie sur les plans températures-concentrations.

*Perspective cavalière.* — La surface de cristallisation est représentée en perspective cavalière par la figure 8 (les concentrations sont rapportées à 100 g. d'eau). On reconnaît, dans chacun des plans températures-concentrations, la courbe de solubilité d'un sel dans l'eau pure (les lettres sont les mêmes que dans la figure 1). Cette surface comprend quatre nappes, relatives aux quatre solides possibles.

Les lignes d'intersection des nappes correspondent aux solutions en équilibre avec deux espèces cristallines : nitrate et chlorure anhydre (*yi*), nitrate et chlorure dihydraté (*iv*), chlorure anhydre et son hydrate (*id*), nitrate et glace (*va*), chlorure dihydraté et glace (*vc*). Les points *i* et *v*, communs à trois nappes représentent les seuls équilibres invariants,

sous la pression atmosphérique (trois phases solides) : point de transition du chlorure en présence de nitrate ( $i$ ) et point d'eutexie ternaire ( $v$ ). Les isothermes sont les sections de la

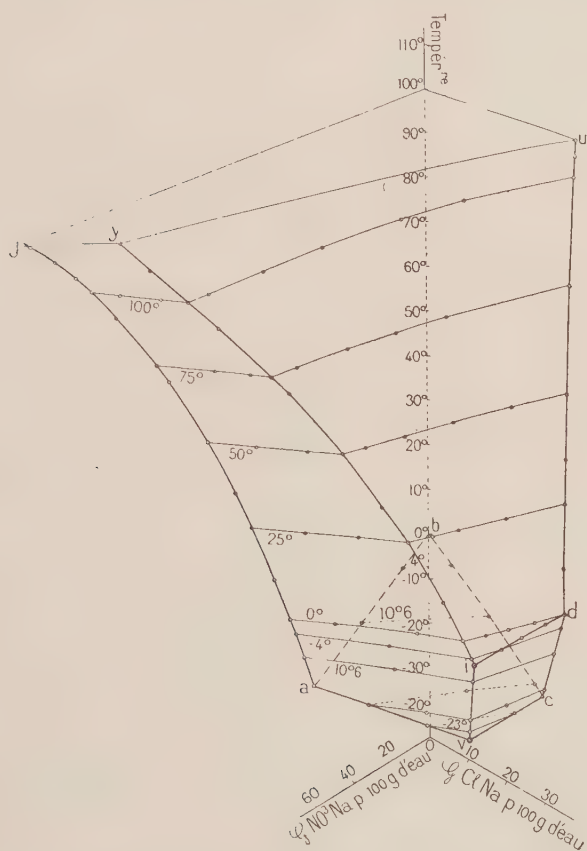


Fig. 8. — Surface de cristallisation.

surface par les plans normaux à l'axe des températures. La surface est limitée vers les températures élevées par les lignes d'ébullition sous la pression atmosphérique normale.

*Projection orthogonale.* — En projetant orthogonalement la surface de cristallisation sur le plan des concentrations, on obtient le diagramme de la figure 9 ; les isothermes, qui se projettent en vraie grandeur, sont tracées en traits fins. La région du plan comprise entre les axes et les lignes d'ébulli-

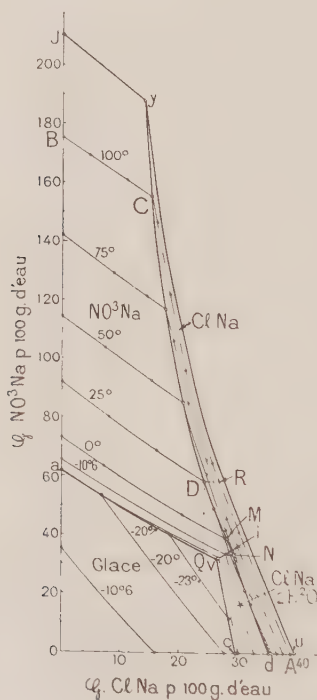


Fig. 9 — Projection orthogonale de la surface de cristallisation.

tion des solutions saturées (*jj* et *yu*) représente le domaine des solutions ; elle est partagée en quatre parties, correspondant aux quatre nappes de la surface de cristallisation, par les lignes relatives aux équilibres avec deux solides.

Ce diagramme est d'un emploi commode pour l'étude des différents problèmes qui font intervenir l'eau et les deux sels.

Ainsi, par exemple, le refroidissement des solutions ou des systèmes polyphasés, ou la dissolution par l'eau ou une solution saline (chlorure ou nitrate de sodium, ou chlorure et nitrate) d'un mélange des deux sels.

*Remarques.* — 1° Sans faire une étude complète du refroidissement des solutions, on peut remarquer ce qui suit :

La solution qui correspond au point *i* donne d'abord un dépôt simultané de nitrate et de chlorure hydraté; le point figuratif de la solution restante se déplace alors sur la ligne *iv*; il arrive en *v* à la température d'eutexie. A partir de ce moment, et jusqu'à solidification complète, il se dépose à la fois de la glace, du nitrate et du chlorure dihydraté. Le dépôt salin pendant la première période du refroidissement n'est pas abondant; le calcul montre que 100 g. de solution n'abandonnent que 4 g. 9 de sels (2 g. de nitrate et 2 g. 9 de chlorure dihydraté).

Les solutions saturées de nitrate et de chlorure anhydre présentent des phénomènes différents selon la température de saturation. Deux cas sont à considérer :

*a)* La solution de point figuratif M, par exemple, saturée à 0°, donne d'abord un dépôt de nitrate (chemin MN), puis un dépôt simultané de nitrate et de chlorure hydraté; la solidification se termine en *v*;

*b)* Le refroidissement de la solution saturée à 25°, par exemple (point D) se fait encore en trois périodes; la première et la troisième période sont les mêmes qu'en (*a*), mais la solution abandonne de la glace et du nitrate, au lieu de chlorure hydraté et nitrate, au cours de la seconde (chemin DQv).

On est dans le premier cas si la température de saturation est inférieure à 11°.

2° On voit (fig. 10-I, partie utile du diagramme précédent seule conservée en prenant pour les abscisses une échelle quatre fois plus grande que pour les ordonnées) que les branches d'isothermes de 0° et de 25° relatives au chlorure

anhydre se coupent en un point de coordonnées : 11,8 (nitrate) et 33,6 (chlorure). Il en résulte que la solubilité du chlorure dans certaines solutions de nitrate présente un minimum vers les basses températures.

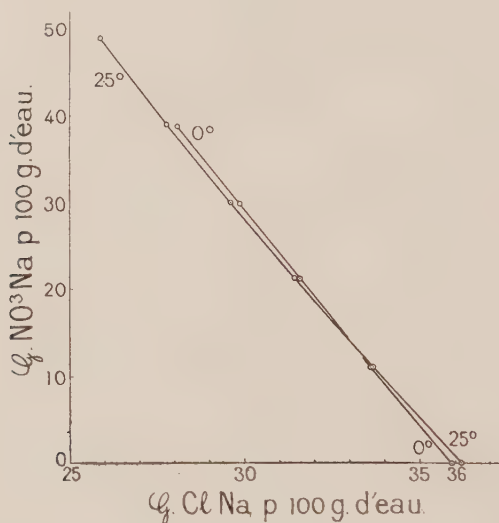


Fig. 10-I.

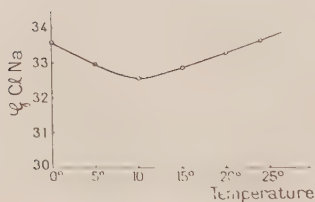


Fig. 10-II.

Nous avons déterminé la solubilité du chlorure de sodium dans une solution de nitrate à 11 g. 8 pour 100 g. d'eau aux températures de 5°, 10°, 15° et 20°. Les nombres trouvés sont rassemblés dans le tableau suivant et sont portés dans la figure 10-II :

| Températures | G. de ClNa pour 100 g, d'eau |
|--------------|------------------------------|
| 0°           | 33,60                        |
| 5°           | 32,96                        |
| 10°          | 32,56                        |
| 15°          | 32,85                        |
| 20°          | 33,26                        |

La solubilité du chlorure dans la solution de nitrate considérée passe donc par un minimum au voisinage de 10°.

*Densités.* — Nous avons tracé, pour les températures de 25°, 50°, 75°, 100°, les courbes donnant les densités des solutions saturées de nitrate en fonction des concentrations en chlorure (fig. 11-I) et celles des solutions saturées de chlo-

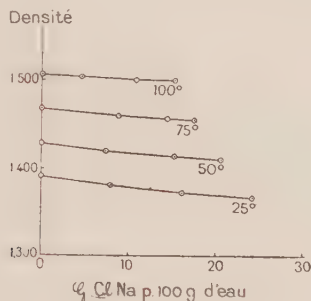


Fig. 11-I. — Densités des solutions saturées de nitrate.

rure en fonction des concentrations en nitrate (fig. 11-II). Dans chaque diagramme, les points expérimentaux relatifs à une même température déterminent une courbe; les différentes courbes ont la même allure. Elles viennent buter contre une ligne (non figurée) qui représente les variations de densités des solutions saturées de nitrate et de chlorure.

Ces diagrammes donnent lieu aux remarques suivantes :

1° La densité d'une solution saturée de chlorure et non saturée de nitrate augmente par refroidissement, tandis que la densité d'une solution saturée de nitrate et non saturée de chlorure diminue.

Cela se conçoit facilement : par refroidissement, une solution saline quelconque se contracte et sa densité tend à augmenter. L'étude du refroidissement des solutions ne renfermant que du nitrate et du chlorure de sodium montre qu'il se fait une précipitation de sel, ce qui tend à diminuer la densité. Le dépôt salin est faible s'il s'agit d'une solution saturée de chlorure mais non saturée de nitrate, et, le premier effet l'emportant sur le second, la densité de la solution augmente. C'est le contraire pour une solution saturée de nitrate, mais non saturée de chlorure, cette solution abandonnant une grande quantité de sel en se refroidissant <sup>(1)</sup> ;

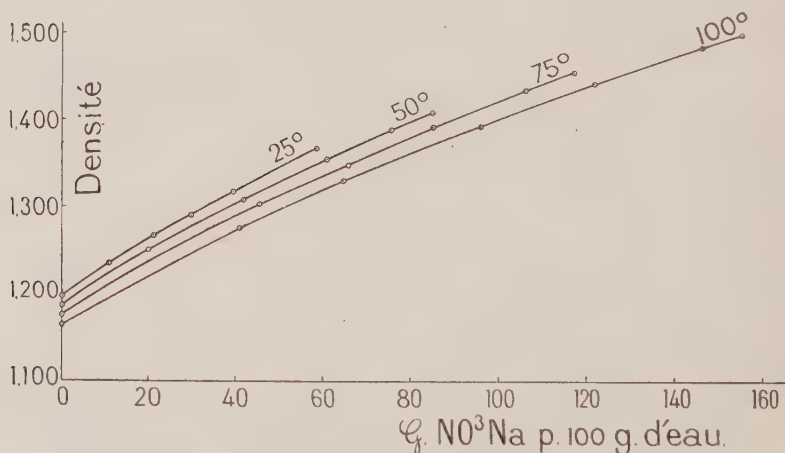


Fig. 11-II. — Densités des solutions saturées de chlorure.

(<sup>1</sup>) En se refroidissant de 100° à 25°, toutes les solutions saturées de nitrate et non saturées de chlorure donnent, par rapport à une même quantité d'eau, des dépôts de nitrate dont les masses sont peu différentes (cela résulte du fait que les branches d'isothermes relatives au nitrate sont à peu près parallèles (fig. 9), elles sont comprises entre 83 g. 4 pour 100 g. d'eau (solution B) et 85 g. 3 (solution C). Pour une raison analogue, les solutions saturées de chlorure seulement dont la concentration en nitrate est inférieure à 58 g. 3 (point R) déposent une quantité de chlorure sensiblement constante : 2 g. 6 (solution A) à 2 g. 8 (solution R).

2° La densité d'une solution quelconque saturée de chlorure seulement et riche en nitrate augmente d'abord, au cours du refroidissement, atteint un maximum, puis diminue rapidement. L'augmentation de la densité correspond à la période pendant laquelle le chlorure précipite, la diminution se produit dès que le nitrate se dépose.

En résumé, l'expérience nous a montré qu'il ne se produit ni sel double ni cristaux mixtes. Il existe une solution saturée de nitrate et de chlorure à toute température comprise entre 121°4 (température d'ébullition) et — 24°30 (température d'eutexie); le chlorure étant à l'état anhydre au-dessus de — 5°85 et sous forme de dihydrate au-dessous de cette température.

Ces résultats sont confirmés qualitativement par Hölzl et Crotogino (*loc. cit.*). Quantitativement, les mesures de ces auteurs s'éloignent assez des nôtres, exception faite de celles qui sont relatives à la solution saturée des deux sels aux températures de 0°, 25° et 50°. Citons notamment les températures de transition du chlorure en présence de nitrate (— 4°2) et d'eutexie (— 25°9). Les points correspondant aux solutions saturées de nitrate et de chlorure anhydre ne déterminent pas une courbe régulière; enfin, il n'y pas de mesures de densité.

Les valeurs numériques indiquées par Frowein et Mühlendall (*loc. cit.*) (solutions saturées de deux sels à 0°, 40°, 60°, 80°) sont franchement en désaccord avec les nôtres. Ainsi l'écart atteint 15,8 o/o pour la concentration du nitrate à 20° et — 6°6 pour celle du chlorure à 0° (concentrations pour 100 g. d'eau). Il est vrai que ces auteurs déclarent qu'ils n'ont pas recherché beaucoup de précision (<sup>1</sup>).

---

(<sup>1</sup>) Tout récemment, Findlay et Cruickshank (34) ont déterminé l'isotherme de 20°; les résultats de ces mesures s'accordent avec les nôtres qualitativement et quantitativement.

*Remarque.* — Une solution saturée de nitrate de sodium et de chlorure de sodium anhydre n'abandonne par refroidissement que du nitrate car elle cesse aussitôt d'être saturée de chlorure<sup>(1)</sup>. De même, une solution saturée de chlorure de potassium et de chlorure de sodium n'abandonne que du chlorure de potassium quand elle se refroidit.

Le diagramme d'équilibre du système  $H^2O - NO^3Na - ClNa$  est donc analogue, qualitativement, à celui du système  $H^2O - ClK - ClNa$ . Par suite, l'extraction du nitrate de sodium d'un mélange de nitrate de sodium et de chlorure de sodium et l'extraction du chlorure de potassium d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium sont deux problèmes voisins. Dans les deux cas, la séparation des deux sels est possible, théoriquement d'une manière complète, sans faire intervenir l'évaporation.

La sylvinite ne renfermant que de faibles quantités de sels autres que les chlorures de potassium et de sodium, le diagramme d'équilibre du système  $H^2O - ClK - ClNa$  est suffisant pour l'étude des problèmes qui se posent dans l'industrie de la potasse d'Alsace. Au contraire, la composition très complexe et très variable du caliche utilisé dans l'industrie du Chili rend nécessaire l'établissement de diagrammes qui font intervenir des constituants salins autres que le nitrate et le chlorure de sodium.

---

(<sup>1</sup>) Ce fait est mis en évidence par la figure 9.

---

## CHAPITRE IV

### LE SYSTÈME TERNAIRE : EAU, SULFATE DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM

On trouve dans la bibliographie chimique d'assez nombreuses mesures de solubilité concernant le système ternaire eau, sulfate de sodium, chlorure de sodium à des températures comprises entre 0° et 35°. Citons notamment : Seidell (35) (10°, 21°5, 27°, 30°, 35°) <sup>(1)</sup>, Bell Robinson (36) (25°), Schreinemakers et de Baat (37) (15°), d'Ans (38), Kurnakow et Zemcuzny (39) (0° et 25°). Il n'existe, au contraire, que quelques mesures isolées aux températures plus élevées ; ainsi, les déterminations de Pelling (40) à 94°5 et celles de Blasdale (41) relatives à la solution saturée de chlorure et de sulfate à 50°, 75°, 100°. A ces données, qui ne s'accordent pas, en général, il faut ajouter la détermination du point d'eutexie ternaire — Mazzotto (*loc. cit.*) — et celle du point de transition du chlorure en présence de sulfate solide, Van't Hoff et Meyerhoffer (42).

Comme dans le cas du système précédent, nous avons fait des expériences qui sont assez nombreuses pour que la surface de cristallisation soit déterminée d'une manière exacte.

Nous avons déterminé les isothermes de 100°, 75°, 50°, 30°, 25°, 20°, 10°2, 0° et — 10°6 ainsi que la composition des

---

(1) SEIDELL n'a pas déterminé directement la composition des solutions saturées de deux sels ; de plus, cet auteur n'a pas effectué de mesures relatives aux solutions saturées de chlorure de sodium, sauf à 21°5.

solutions saturées de deux sels aux températures de  $10^{\circ}$ ,  $17^{\circ}5$ ,  $15^{\circ}$  et  $13^{\circ}$ .

Il n'intervient point d'autres phases solides que les sels simples, anhydres ou hydratés, et la glace. Les phénomènes d'équilibre sont donc comparables à ceux que présente le système  $H_2O - NO_3Na - ClNa$  par suite de l'absence de sel double et de cristaux mixtes ; ils sont un peu plus compliqués puisqu'il intervient une phase de plous.

La solution saturée de chlorure et de sulfate de sodium bout à  $109^{\circ}1$  sous la pression atmosphérique normale ; elle a alors pour composition centésimale :

$$H_2O \ 68,6 ; SO_4Na^2 \ 5,01 ; ClNa \ 26,4$$

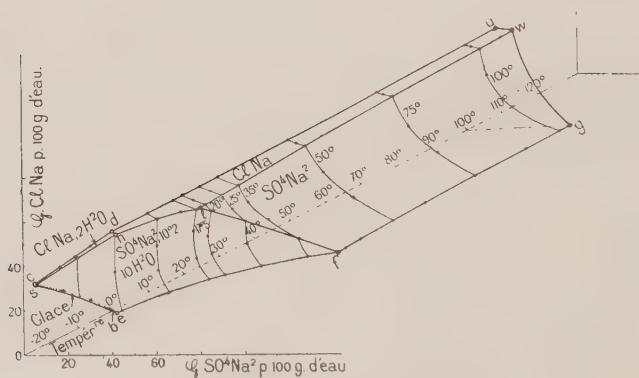


Fig. 12. — Surface de cristallisation.

La température trouvée pour le point de transition du sulfate en présence de chlorure solide est en bon accord avec celle indiquée par Van't Hoff et Meyerhoffer ( $17^{\circ}9$ ). Par contre, notre résultat ( $+ 0^{\circ}1$ ) concernant la température de transition du chlorure en présence de sulfate décahydraté s'éloigne notablement de celui indiqué par Meyerhoffer et Saunders ( $- 2^{\circ}85$ ) (43).

D'après nos mesures, la température d'eutexie est  $- 21^{\circ}7$  ; Mazzotto indique  $- 21^{\circ}4$ .

Les isothermes présentent huit types différents ; le passage d'un type à l'autre a lieu aux températures de  $32^{\circ}4$ ,  $17^{\circ}9$ ,  $+0^{\circ}2$ ,  $+0^{\circ}1$ ,  $0^{\circ}$ ,  $-1^{\circ}2$ ,  $-21^{\circ}6$ . Selon l'intervalle de température considéré, l'isotherme comprend deux ou trois branches et il existe, à chaque température, une, deux ou trois solutions en équilibre avec deux phases solides. Le tableau suivant en indique la nature :

| Intervalle<br>de<br>température | Phases solides en équilibre<br>avec les solutions<br>bisalines constantes                                                                                                                                                                         |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $109^{\circ}1 - 32^{\circ}4$    | $\text{ClNa} - \text{SO}^4\text{Na}^2$                                                                                                                                                                                                            |
| $32^{\circ}4 - 17^{\circ}9$     | $\left\{ \begin{array}{l} \text{ClNa} - \text{SO}^4\text{Na}^2 \\ \text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$                                                                                      |
| $17^{\circ}9 + 0^{\circ}2$      | $\text{ClNa} - \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$                                                                                                                                                                                      |
| $+ 0^{\circ}2 + 0^{\circ}1$     | $\left\{ \begin{array}{l} \text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O} - \text{ClNa} \\ \text{ClNa} - \text{SO}^4\text{Na}, 10\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$                                                                                         |
| $+ 0^{\circ}1 \quad 0^{\circ}$  | $\text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$                                                                                                                                                                 |
| $+ 0^{\circ} - 1^{\circ}2$      | $\text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}^{(1)}$                                                                                                                                                           |
| $- 1^{\circ}2 - 21^{\circ}6$    | $\left\{ \begin{array}{l} \text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O} \\ \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O} - \text{glace} \end{array} \right.$                                                     |
| $- 21^{\circ}6 - 21^{\circ}7$   | $\left\{ \begin{array}{l} \text{glace} - \text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O} \\ \text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O} \\ \text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O} - \text{glace.} \end{array} \right.$ |

La surface de cristallisation est représentée en perspective cavalière par la figure 12 (on a compté les concentrations pour 100 g. d'eau). Cette surface est formée de cinq nappes, d'étendues très inégales : *wgfl* ( $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ), *wudnl* ( $\text{ClNa}$ ), *fesnl* ( $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ ), *dnsc* ( $\text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O}$ ) *cbes* (glace). Les nappes se coupent suivant six courbes qui représentent les solutions saturées de deux solides. Enfin, les points *l*, *n*, *s*, communs à trois nappes, correspondent aux trois équilibres invariants sous la pression atmosphérique ; les données relatives à ces équilibres sont rassemblées dans le tableau suivant :

(1) L'isotherme comprend une branche relative à la glace qui ne coupe pas les branches relatives aux sels.

|          | Tempé-<br>ratures | Compositions centésimales<br>des solutions |                                 |      | Phases solides                                                                                |
|----------|-------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|          |                   | H <sup>2</sup> O                           | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | ClNa |                                                                                               |
| <i>l</i> | 17°9              | 70,1                                       | 7,57                            | 22,3 | ClNa — SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> — SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> , 10H <sup>2</sup> O |
| <i>n</i> | + 0°1             | 73,3                                       | 1,41                            | 25,3 | ClNa — ClNa, 2H <sup>2</sup> O — SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> , 10H <sup>2</sup> O         |
| <i>s</i> | — 21°7            | 77,0                                       | 0,12                            | 22,8 | ClNa, 2H <sup>2</sup> O — SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> , 10H <sup>2</sup> O — glace        |

La nappe du chlorure et celle du sulfate anhydre sont limitées par les lignes d'ébullition (*uw* et *wg*) sous la pression atmosphérique normale.

*Remarques.* — 1) On sait que la solubilité dans l'eau du sulfate de sodium passe par un maximum à la température de transition (32°4). Le même phénomène subsiste si l'on remplace l'eau par une solution saturée de chlorure de sodium (anhydre ou hydraté) mais il se manifeste à 17°9. Vers les basses températures, la concentration du sulfate dans la solution saturée des deux sels devient très petite ; elle est inférieure à 0,2 o/o à la température d'eutexie ternaire (— 21°7) qui est très voisine de la température d'eutexie du chlorure (— 21°6) ; on voit, en effet, que les points *c* et *s* sont pratiquement confondus.

La concentration en chlorure de la solution saturée de chlorure anhydre et de sulfate présente, au contraire, un minimum à 17°9.

2) La projection de la surface de cristallisation sur le plan des concentrations donne un diagramme d'après lequel on voit que la nappe du sulfate anhydre est entièrement située au-dessus des nappes du chlorure anhydre et du sel de Glauber, ces nappes sont alors partiellement cachées. Donc, par refroidissement, une solution quelconque saturée de sulfate anhydre cesse d'être saturée ; par contre, une solution saturée de chlorure anhydre ou de sel de Glauber reste saturée.

On voit, d'autre part, qu'une solution saturée à la fois de chlorure anhydre et de sulfate anhydre n'abandonne en se refroidissant que du chlorure anhydre. Une solution saturée

de chlorure anhydre et de sel de Glauber dépose les deux sels par refroidissement : sel de Glauber et chlorure anhydre au-dessus de  $+0^{\circ}1$ , sel de Glauber et chlorure dihydraté au-dessous de cette température.

En résumé, il existe une solution saturée de chlorure et de sulfate de sodium à toute température comprise entre  $109^{\circ}1$  et  $-21^{\circ}7$  : chlorure anhydre au-dessus de  $+0^{\circ}1$ , chlorure dihydraté au-dessous de cette température, sulfate anhydre ou sel de Glauber suivant que la température est supérieure ou inférieure à  $17^{\circ}9$ . Les études partielles des autres auteurs sur ce sujet s'accordent avec ce résultat : absence de sel double et de cristaux mixtes <sup>(1)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> A titre de curiosité, rappelons qu'HIDDEN et MACKINTOSH (44) ont signalé en 1888 une nouvelle espèce minérale — la sulfohalite — à laquelle ils attribuent la formule  $3\text{SO}^1\text{Na}^2, 2\text{ClNa}$ . Ce minéral fut trouvé parmi des cristaux de Hanksite ( $9\text{SO}^1\text{Na}^2, 2\text{CO}^3\text{Na}^2, \text{ClK}$ ) dans une collection de Philadelphie. Il se présente d'après PENFIELD (45) sous la forme de dodécaèdres rhombiques.

VAN'T HOFF (46), à la suite d'essais infructueux de DE SCHULTEN pour reproduire artificiellement le sel double, nie son existence.

Dans la suite, PENFIELD ayant repris l'examen du minéral est amené à en modifier la formule et l'écrit  $2\text{SO}^1\text{Na}^2, \text{ClNa}, \text{FNa}$ . La présence du fluor ne semble pas surprenante étant donné le lieu d'origine (lac Borax, Californie).

L'existence de la sulfohalite reste donc très discutable ; en tout cas, ce minéral serait très rare, PENFIELD écrit que « quelques spécimens seulement sont connus. »

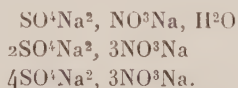
---

## CHAPITRE V

### LE SYSTÈME TERNAIRE : EAU, SULFATE DE SODIUM, NITRATE DE SODIUM

La connaissance complète des phénomènes d'équilibre dans le système eau, sulfate de sodium, nitrate de sodium est de toute première importance pour l'étude du système quaternaire ; elle peut, de plus, présenter un intérêt pratique puisque certains caliches (partie sud des gisements) ont leur partie soluble pauvre en chlorure et constituée essentiellement de nitrate et de sulfate.

Quand nous avons abordé ce travail, nous nous sommes trouvé en présence de deux études partielles dont les résultats sont notoirement en désaccord : d'une part, une table de solubilité publiée en 1908 par Jorgensen, et réimprimée en 1924 <sup>(1)</sup>, indique de 10 en 10<sup>0</sup> les quantités de nitrate et de sulfate de sodium qui se dissolvent dans un litre d'eau entre 0<sup>0</sup> et 100<sup>0</sup>. D'après cette table, un maximum de solubilité du sulfate aurait lieu à 34<sup>0</sup> et ce sel serait à l'état anhydre au-dessus de cette température et à l'état de décahydrate au-dessous ; d'autre part, un travail de Massink (*loc. cit.*) comportant la détermination des isothermes de 10<sup>0</sup>, 20<sup>0</sup>, 25<sup>0</sup>, 35<sup>0</sup> avec des mesures à 30<sup>0</sup> et à 34<sup>0</sup> fait intervenir trois sels doubles de formules :



---

<sup>(1)</sup> *Boletín de la Sociedad de Fomento Fabril*, 1908, p. 621. Voir CALICHE, année 5, n<sup>o</sup> 11, 1924, p. 500.

Ainsi, les phénomènes apparaissent simples d'après Jørgensen ; ils semblent, au contraire, compliqués selon Massink. Il est pourtant très surprenant que la table donnée par le premier de ces auteurs ne mette en évidence aucun sel double.

On trouve, en effet, au Chili, dans certains gisements (*caliches de los salares*) une espèce minérale — la Darapskite — qui est un sulfonitrate hydraté de sodium ( $\text{SO}^1\text{Na}^2$ ,  $\text{NO}^3\text{Na}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ ) de composition identique à l'un des sels signalés par Massink (voir chapitre VI, p. 72).

Nous pensions, tout d'abord, étudier le système en dehors de l'intervalle  $10^0$ - $35^0$  ; les résultats obtenus au-dessus de  $35^0$  n'ayant pas été ceux que l'examen du travail de Massink faisait prévoir, nous avons été amené à faire des expériences aux mêmes températures que celles considérées par cet auteur. Le désaccord s'étant précisé, nous avons serré les mesures et soigné tout particulièrement la détermination des phases solides.

Pour plus de clarté, nous exposons notre travail en laissant de côté les expériences de Massink. Cet exposé comprend deux parties ; la première est la description des expériences effectuées en vue de déterminer d'une manière complète la surface de cristallisation, la seconde étudie la nature du sel double mis en évidence par ces expériences.

## I

Dans toute cette partie, sauf indication contraire, les concentrations des sels dans les mélanges considérés sont comptées en grammes et rapportées à 100 g. d'eau.

### 1. — Diagrammes isothermiques.

Les résultats expérimentaux relatifs à une même température sont traduits graphiquement en portant selon deux

axes rectangulaires les concentrations des deux sels (en abscisses le sulfate, en ordonnées le nitrate); les points qui correspondent aux sels simples anhydres sont donc à l'infini sur ces axes.

Les phénomènes étant relativement compliqués, nous commençons par décrire les plus simples, qui se rapportent aux températures élevées.

*Températures supérieures à 74°.*

*Isotherme de 100°.* — Les deux branches qui forment l'isotherme de 100° (fig. 13) sont de longueurs très inégales. La petite, BE, correspond au nitrate et la grande, EC, au sulfate anhydre. On voit, en effet, que les droites solution ensemble relatives à la branche EC sont parallèles à l'axe des abscisses (pour ne pas charger la figure, trois seulement de ces droites sont tracées). Le point E, intersection des deux branches, correspond à la solution saturée de nitrate et de sulfate; les trois mélanges  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , dont les compositions sont très différentes, leurs points figuratifs étant inscrits dans l'angle droit de sommet E et de côtés parallèles aux axes, ont donné trois échantillons de la solution E. C'est bien

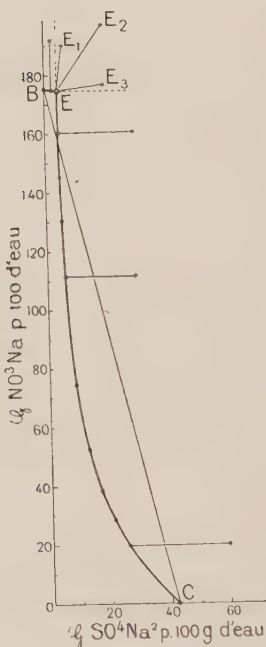


Fig. 13. — Isotherme de 100°.

ce qui doit se produire si les phases solides sont les sels simples anhydres seulement.

A 100°, le nitrate diminue notablement la solubilité du sulfate. L'effet maximum est atteint bien avant que la solu-

tion soit saturée de nitrate; la solubilité passe, en effet, de 42 g. 3 (eau pure) à 4 g. 7 (solution à 110 g. de nitrate), puis reste très sensiblement invariable jusqu'à la saturation en nitrate (la concentration de ce sel est alors 175 g. 5). Le sulfate, au contraire, est pratiquement sans influence sur la solubilité du nitrate.

La branche du sulfate partage en deux parties très inégales la droite BC, qui représente tous les mélanges possibles formés de solution B et de solution C. La petite partie, voisine de B, est dans la région correspondant aux solutions non saturées; l'autre partie est dans la région des systèmes polyphasés (phase solide  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ). Il en résulte que du sulfate anhydre précipite si l'on mélange à 100° une solution saturée de nitrate (B) et une solution saturée de sulfate (C). Le dépôt salin se redissout si l'on ajoute un grand excès de la solution de nitrate.

*Températures supérieures à 100°.* — Il n'intervient point d'autres phases solides que le nitrate et le sulfate anhydre quand la température s'élève au-dessus de 100°.

La solution saturée de ces deux sels bout à 120°3 sous la pression atmosphérique normale; elle a alors pour composition centésimale :



Nous avons déterminé la composition de la solution constante E <sup>(1)</sup> aux températures de 111°2 et de 119°8. L'isotherme est d'abord analogue à celle de 100° puis, à partir de 102°7 et de 120°1 <sup>(2)</sup>, ses deux branches sont limitées successivement par la ligne d'ébullition; le point E subsiste seul à 120°3.

---

(<sup>1</sup>) Nous désignons toujours par la même lettre les solutions constantes saturées des mêmes phases solides, quelle que soit la température considérée.

(<sup>2</sup>) Rappelons que ces températures sont celles d'ébullition de la solution saturée de sulfate et de la solution saturée de nitrate de sodium. Voir pp. 16 et 19.

*Températures inférieures à  $100^{\circ}$ .* — Des mesures effectuées à  $91^{\circ}$ ,  $83^{\circ}$ ,  $75^{\circ}$  ont révélé l'existence de la solution constante E à ces températures. L'isotherme de  $75^{\circ}$  (non représentée), qui a été déterminée entièrement, ressemble à celle de  $100^{\circ}$ ; ici encore, une solution saturée de sulfate de sodium précipite par addition de nitrate de sodium ou par addition de la solution saturée de ce sel.

Les seules phases solides rencontrées entre  $120^{\circ}3$  et  $75^{\circ}$  sont donc les sels simples anhydres. Comme nous le verrons (fig. 19), la variation très régulière de la composition de la solution E en fonction de la température s'accorde avec l'absence de sel double dans cette zone de température.

*Intervalle  $74^{\circ}$ - $32^{\circ}4$ .*

*Isotherme de  $50^{\circ}$ .* — Cette isotherme (fig. 14) paraît formée de deux branches BH et HC. Il semble donc, à première vue, que les phénomènes sont analogues à ceux observés précédemment. En réalité, il n'en est rien.

En effet, si la branche BH correspondait au nitrate et la branche HC au sulfate de sodium anhydre, tous les ensembles dont les points figuratifs tombent dans l'angle droit  $xHy$  devraient fournir une même solution constante H. L'expérience montre bien que les ensembles  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , fournissent cette solution H, ce qui prouve qu'il s'agit d'une solution constante, mais elle montre aussi que les ensembles  $E_4$ ,  $E_5$ ,  $E_6$  fournissent des solutions  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  de compositions nettement différentes.

Il est donc nécessaire d'admettre l'existence d'une nouvelle phase solide; ce peut être un sel double. Dans ce cas, il doit exister sur la branche HC un point correspondant à une deuxième solution saturée de deux phases solides. Effectivement, les ensembles  $E_7$  et  $E_8$  ont donné deux solutions saturées ayant des compositions identiques (point I) aux erreurs d'expériences près :

| Compositions (en g. pour 100 g. d'eau) |                    |                                 |                          |                    |                                 |
|----------------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Ensembles                              |                    |                                 | Solutions                |                    |                                 |
|                                        | NO <sup>3</sup> Na | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                          | NO <sup>3</sup> Na | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |
| E <sub>7</sub> . . . . .               | 102,2              | 65,2                            | S <sub>7</sub> . . . . . | 85,1               | 8,60                            |
| E <sub>8</sub> . . . . .               | 88,2               | 60,8                            | S <sub>8</sub> . . . . . | 85,0               | 8,55                            |
|                                        |                    |                                 | I                        |                    |                                 |

Les droites solution-ensemble concernant la partie IC de

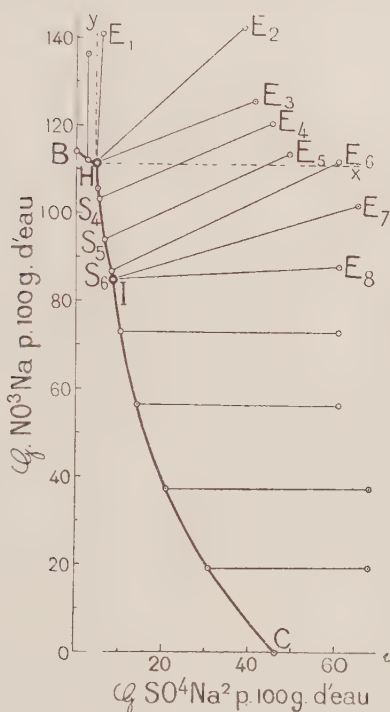


Fig. 14. — Isotherme de 50°.

l'isotherme étant toutes parallèles à l'axe des abscisses, la phase solide relative à cette partie est le sulfate de sodium anhydre.

En résumé, à 50°, il n'existe pas de solution saturée de nitrate et de sulfate; il existe une solution (I) saturée de

sulfate anhydre et d'un sel double et une solution (H) saturée de sel double et de nitrate. L'isotherme comporte donc trois branches ; la branche HI correspond au sel double.

On peut remarquer que les branches HI et IC se raccordent sans brisure visible, donc si nous nous étions limité à l'étude des solubilités, le sel double aurait passé inaperçu. Cet exemple montre qu'il peut être illusoire de caractériser un changement de phase solide uniquement par une cassure de l'isotherme.

*Température limite supérieure d'existence du sel double comme phase solide.* — Le sel double qui existe à  $50^{\circ}$  en équilibre avec des solutions n'existe plus à  $75^{\circ}$  ; sa température limite d'existence est donc comprise entre  $50^{\circ}$  et  $75^{\circ}$ .

Nous avons fait des expériences à  $60^{\circ}$ ,  $68^{\circ}5$ , et  $71^{\circ}5$  pour rechercher cette température et pour préciser la forme du domaine du sel double. A chacune des températures considérées, quatre ensembles, dont les compositions étaient soigneusement choisies, ont été mis en œuvre.

L'expérience a montré que le premier et le second mélange donnaient la même solution saturée, et que les deux autres mélanges donnaient également une même solution saturée mais différente de la première.

Il existe donc deux solutions saturées de deux phases solides à  $60^{\circ}$ ,  $68^{\circ}5$  et  $71^{\circ}$  ce qui montre la présence d'un sel double à ces températures.

Les nombres obtenus pour les compositions de ces deux solutions montrent que ces compositions se rapprochent à mesure que la température s'élève ; elles doivent se confondre à la température limite. Il en est de même pour les densités.

Nous avons déterminé cette température par extrapolation en utilisant différents diagrammes (p. 58). On en obtient une première détermination en portant selon deux axes rectangulaires la température et la différence des densités des deux solutions constantes (solutions I et H). La courbe obtenue étant une droite l'extrapolation est sûre.

La valeur trouvée est  $74^0$ . Nous verrons que les autres déterminations graphiques ont donné  $73^0_9$ ,  $74^0$ ,  $74^0_1$ ,  $74^0$ .

Nous adoptons donc  $74^0$  comme valeur de la température supérieure limite d'existence du sel double en présence de solutions ne renfermant que du nitrate et du sulfate de sodium (1).

A  $74^0$  et à cette température seulement une solution peut être saturée des trois phases solides :



sa composition centésimale, que nous avons déterminée graphiquement (p. 58), est :



Cet équilibre est invariant sous la pression atmosphérique.

L'existence de deux solutions saturées de deux phases solides a été mise en évidence à  $42^0_5$  et à  $35^0$ . A chacune de ces températures l'isotherme (représentée dans un diagramme d'ensemble, p. 55) est analogue à celle de  $50^0$ .

En passant de  $50^0$  à  $35^0$  la branche du sel double grandit, celle du sulfate diminue. La branche du nitrate, au contraire, garde une longueur à peu près invariable ; c'est dire que la concentration du sulfate dans la solution saturée de nitrate et de sel double ne subit qu'une très faible variation dans la zone de température considérée.

#### *Intervalle $32^0_4$ - $24^0_3$ .*

L'analyse thermique de certains mélanges préparés avec de l'eau, du nitrate et du sulfate anhydre ou décahydraté (courbes de refroidissement et de réchauffement) a montré que la température de transition du sulfate s'abaisse à  $24^0_3$  en pré-

---

(1) Différents essais ont été tentés pour déterminer directement cette température (Cornec et Dickely) (analyse thermique, dilatomètre, méthode optique notamment). L'expérience permet seulement de fixer un intervalle de température (plusieurs degrés), de grandeur variable, qui comprend la valeur cherchée et la température de  $74^0$ .

sence de nitrate. A cette température, une solution de composition centésimale :



est en équilibre avec les trois phases solides :



Au-dessus de  $32^{\circ}\text{C}$  l'isotherme comprend une nouvelle branche correspondant au sel de Glauber et il existe une solution saturée des deux sulfates.

*Isotherme de  $25^{\circ}$ .* — Cette isotherme (fig. 15) a quatre branches ; les trois points d'intersection correspondent à trois

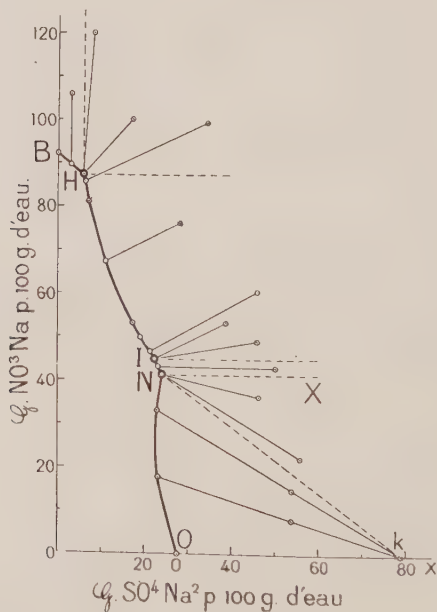


Fig. 15. — Isotherme de  $25^{\circ}$ .

solutions saturées de deux phases solides. On voit que les branches BH, HI et IN correspondent respectivement au

nitrate, à un sel double, au sulfate anhydre ; la branche relative à ce dernier sel, qui est devenue très petite, ne s'étend plus jusqu'à l'axe des abscisses, elle est limitée par le point N qui figure une solution constante.

Pour l'une quelconque des solutions relatives à la branche NO on trouve, par rapport à 100 g. d'eau, plus de nitrate que dans l'ensemble mis en œuvre ; une partie de l'eau est donc passée dans la phase solide. De plus, les différentes droites solution-ensemble convergent au même point  $k$  de l'axe des abscisses ; ce point (eau 100, sulfate anhydre 78,9) représente le sulfate décahydraté).

La branche NO correspond donc tout entière au sel de Glauber et le point N représente la solution saturée de cet hydrate et du sel anhydre. La composition de cette solution est indépendante de celle du mélange mis en œuvre si le point figuratif de ce mélange tombe dans la région  $xkNX$ .

Nous avons reconnu l'existence des solutions constantes H, I, N, à  $27^{\circ}5$  et à  $30^{\circ}$  et déterminé leurs compositions.

*Remarque.* — La branche du sulfate anhydre diminue de longueur à mesure que la température s'abaisse ; elle disparaît à  $24^{\circ}3$  ; celle du sel de Glauber, au contraire, s'allonge. Corrélativement, les compositions des solutions constantes N et I se rapprochent et deviennent identiques à  $24^{\circ}3$ . Il en est de même de leurs densités. Comme pour le point correspondant à l'équilibre : solution —  $\text{NO}^3\text{Na}$  —  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  — sel double, il est possible de déterminer graphiquement le point de transition du sulfate en présence de nitrate. Ici encore, les différentes extrapolations donnent des nombres très concordants. Les résultats sont identiques à ceux obtenus par analyse thermique.

*Intervalle  $24^{\circ}3-0^{\circ}$ .*

*Isotherme de  $20^{\circ}$ .* — L'isotherme de  $20^{\circ}$  (fig. 16) a trois branches qui se coupent aux points H et Q. On voit que la branche QO correspond tout entière au sel de Glauber et

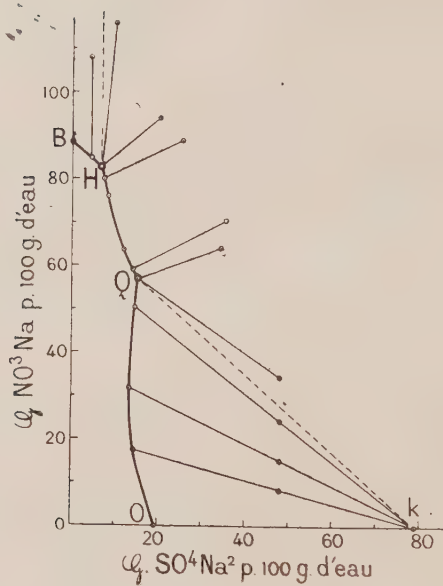


Fig. 16. — Isotherme de 20°.

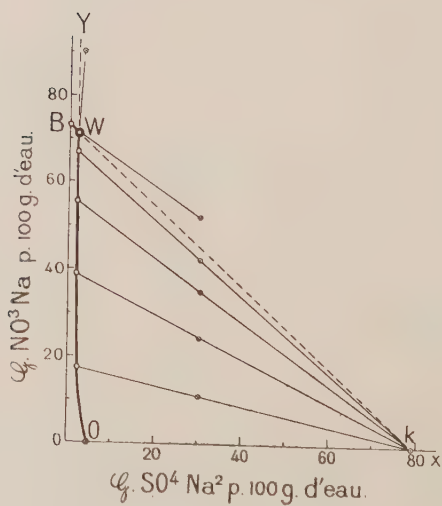


Fig. 17. — Isotherme de 0°.

que le point Q figure une nouvelle solution saturée de deux phases solides : le sel de Glauber et un sel double. La branche HQ du sel double est plus courte qu'à 25°.

*Isotherme de 0°.* — A 0° l'isotherme (fig. 17) n'a que deux branches BW et WO, qui correspondent aux sels simples ( $\text{NO}^3\text{Na}$  et  $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ ) ; leur point d'intersection figure la solution saturée de ces deux sels, nouvelle solution constante ; sa composition ne dépend pas de l'ensemble mis en œuvre si le point figuratif de cet ensemble tombe dans la région  $xk\text{WY}$ .

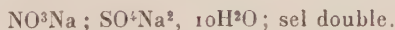
La solubilité du sulfate de sodium passe de 4 g. 51 (eau pure) à 2 g. 06 (solution saturée de nitrate) avec un minimum intermédiaire de 1 g. 55 (solution à 45 g. de nitrate).

*Température limite inférieure d'existence du sel double comme phase solide.* — Des mesures effectuées à 17°5 et à 15° montrent l'existence, à ces températures, de deux solutions saturées de deux phases solides, comme à 20°, dont les compositions et les densités se rapprochent quand on passe de 20° à 15°.

L'expérience montre également qu'une seule solution saturée de deux sels ( $\text{NO}^3\text{Na}$  et  $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ ) existe à 10°2 et à 6°5, comme à 0°.

Le sel double disparaît donc, comme phase solide, à une température comprise entre 15° et 10°2. Cette température correspond à un équilibre invariant sous la pression atmosphérique ;

phases solides :



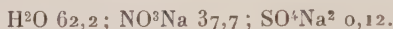
dont les caractéristiques, que nous avons déterminées par extrapolation (p. 58), sont les suivantes :

{ température : 13°  
 { composition cent. de la solution :  $\text{H}^2\text{O}$  54,3 ;  $\text{NO}^3\text{Na}$  41,4 ;  
 {  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  4,24.

*Températures inférieures à 0°.*

Les courbes de réchauffement de mélanges d'eau et des deux sels simples en proportions variables ont présenté un seul palier au-dessous de 0° ; la température de ce palier est, dans tous les cas, très voisine de — 17°8. Il n'existe donc qu'un seul eutectique ternaire et, par suite, le nitrate et le sulfate de sodium ne donnent point de sel double aux basses températures.

Le mélange eutectique a pour composition centésimale :



Il s'en suit qu'une solution peut être saturée de nitrate et de sel de Glauber à toute température comprise entre 0° et — 17°8; cette solution s'appauvrit très rapidement en sulfate. Nous avons déterminé expérimentalement sa composition à — 10°6.

Au-dessous de 0°, l'isotherme, qui a trois branches, peut présenter trois types correspondant à une, deux ou trois solutions saturées de deux phases solides :



$\text{NO}^3\text{Na et SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}_2\text{O}$ ; glace et  $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}_2\text{O}$   
 glace et  $\text{NO}^3\text{Na}$ ;  $\text{NO}^3\text{Na et SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}_2\text{O}$ ; glace et  $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}_2\text{O}$   
 le passage d'un type à l'autre se fait à — 1°2 et à — 17°7

Une seule solution subsiste à — 17°8 ; elle est en équilibre avec les trois solides :



Mazzotto (*loc. cit.*) indique comme température d'eutexie ternaire — 18°1 et — 18°3 (solidification ou fusion).

## 2. — Diagrammes polythermiques.

### *Surface de cristallisation.*

La surface de cristallisation, rapportée à trois axes rectangulaires, est représentée en perspective cavalière par la figure 18 ; les lignes d'ébullition (*gt* et *jt*) la limitent vers

les hautes températures. Les isothermes qui ont été déterminées sont tracées en traits fins; les traits forts sont réservés aux courbes de solubilité des sels simples dans l'eau pure, aux courbes de glace (nitrate *baj*, sulfate *befg*) et aux lignes correspondant aux solutions saturées de deux phases solides:

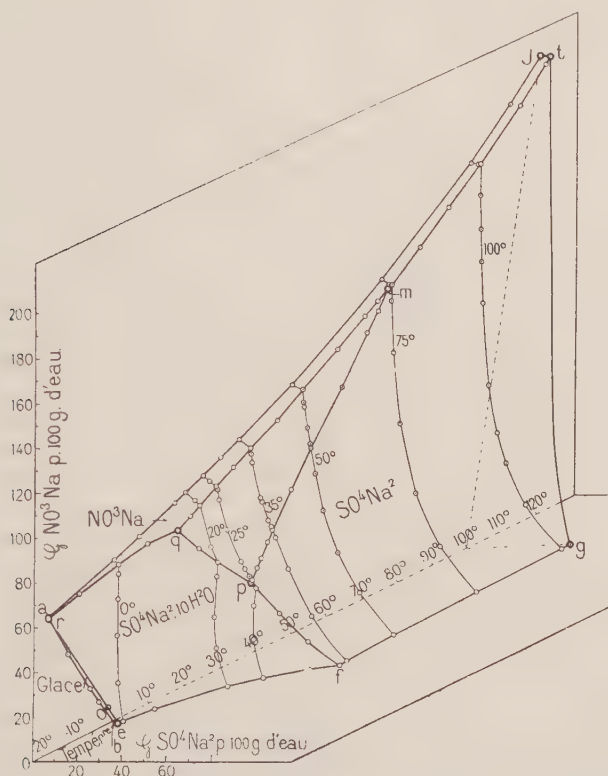


Fig. 18. — *Perspective cavalière de la surface de cristallisation.*

|           |                                                                              |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------|
| <i>lm</i> | $\text{NO}^3\text{Na}$ ; $\text{SO}^4\text{Na}^2$                            |
| <i>mq</i> | $\text{NO}^3\text{Na}$ ; sel double                                          |
| <i>mp</i> | Sel double; $\text{SO}^4\text{Na}^2$                                         |
| <i>qp</i> | Sel double; $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , $10\text{H}_2\text{O}$                |
| <i>pf</i> | $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ; $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , $10\text{H}_2\text{O}$ |
| <i>qr</i> | $\text{NO}^3\text{Na}$ ; $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , $10\text{H}_2\text{O}$   |
| <i>ar</i> | $\text{NO}^3\text{Na}$ ; glace                                               |
| <i>re</i> | $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , $10\text{H}_2\text{O}$ ; glace                    |

ces lignes déterminent cinq nappes d'étendues très inégales celle de la glace (*ebar*) est très réduite.

La nappe *mpq* paraît régulière; il n'est pas possible d'en conclure qu'elle correspond à un seul sel double. Il pourrait se faire, en effet, qu'il existe deux sels doubles dont les nappes seraient sensiblement dans le prolongement l'une de

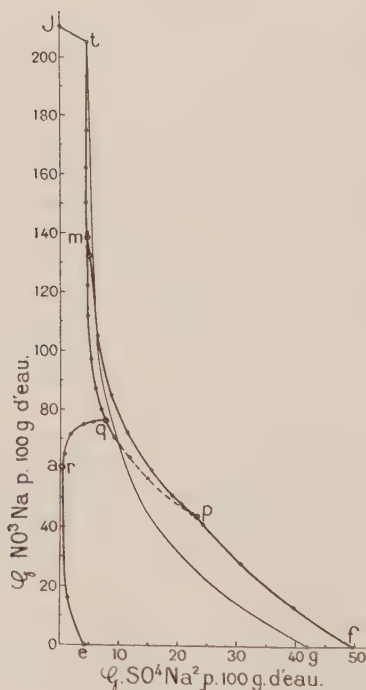


Fig. 19. — Projection orthogonale de la surface de cristallisation.

l'autre; l'intersection de ces nappes ne serait pas apparente.

Les points *m*, *p*, *q*, *r*, qui sont communs à trois nappes, correspondent aux équilibres avec trois solides décrits dans le paragraphe précédent.

La figure 18 est, en réalité, une projection oblique de la

surface de cristallisation ; ici encore, il est avantageux, pour l'étude du diagramme d'équilibre, d'utiliser les projections orthogonales sur chacun des plans du trièdre de référence.

La projection orthogonale sur le plan des concentrations donne la figure 19. Pour plus de clarté, l'échelle des concentrations en sulfate a été prise deux fois plus grande que celle des concentrations en nitrate. Seules les lignes correspondant aux solutions saturées de deux solides sont représentées car les isothermes — qui se projettent en vraie grandeur — se coupent et l'ensemble est très confus.

On voit que la presque totalité de la nappe du sulfate anhydre recouvre partiellement la nappe du sel double et celle du sel de Glauber ; donc, la solubilité du sulfate anhydre dans une solution de nitrate diminue lorsque la température s'élève, comme dans l'eau pure, mais ce phénomène cesse de se produire pour les solutions très riches en nitrate.

La solution saturée de nitrate et de sulfate anhydre — qui ne peut exister qu'au-dessus de  $74^{\circ}$  — garde une concentration en sulfate à peu près indépendante de la température (la courbe *tm* est en effet très voisine d'une droite parallèle à l'axe des ordonnées).

La solubilité du sel de Glauber dans une solution saturée de nitrate diminue, au contraire, rapidement avec la température).

Ce diagramme est très commode pour l'étude du refroidissement des solutions mixtes de nitrate et de sulfate de sodium (saturées ou non saturées) et des systèmes polyphasés. Les phénomènes qui se produisent au cours de ce refroidissement dépendent à la fois de la composition du mélange considéré, de la température de départ et de la température d'arrivée, de la façon dont est conduit le refroidissement (cristaux retirés de la solution-mère à mesure que se fait le dépôt salin ou au contraire, laissés dans la solution-mère pendant toute la durée du refroidissement). Ils peuvent être compliqués. Le refroidissement peut se faire, notamment

sans cristallisation de sel, avec cristallisation suivie ou non de redissolution partielle ou totale ; généralement, on pourra donc y reconnaître plusieurs périodes. Le diagramme permet de déterminer les températures qui limitent chaque période ainsi que les quantités de sels qui cristallisent, ou qui se dissolvent, pendant ces périodes.

En projetant orthogonalement la surface de cristallisation, réduite à ses arêtes sur chacun des plans températures-concentrations, on obtient deux diagrammes réduits (non représentés) qui permettent, en particulier, de déterminer par extrapolation les coordonnées des points  $(m, p, q, r)$  relatifs aux solutions en équilibre avec trois solides. Les températures trouvées pour chacun des points sont concordantes. Ainsi par exemple, le diagramme températures-concentrations en nitrate indique  $74^{\circ}$  pour la température supérieure limite d'existence du sel double comme phase solide et le diagramme des concentrations en sulfate  $73^{\circ}9$ . Cela prouve bien que les courbes gauches considérées se coupent. En réalité, la température cherchée n'est pas déterminée avec autant de précision.

Les nombres (température et concentration) obtenus pour le point de transition du sulfate en présence de nitrate et pour le point d'eutexie ternaire sont identiques à ceux trouvés par analyse thermique.

Pour toutes les solutions saturées de deux solides que nous avons analysées, nous avons calculé le rapport :

$$\frac{\text{SO}^{\text{I}}\text{Na}^2}{\text{SO}^{\text{I}}\text{Na}^2 + \text{NO}^3\text{Na}}$$

Ce rapport, qui est nul pour une solution ne renfermant pas de sulfate et égal à l'unité si la solution ne contient pas de nitrate, ne peut varier que de zéro à un. Si l'on porte les valeurs du rapport en abscisses et les températures en ordonnées, on obtient la figure 20. Le diagramme est limité

par les lignes d'ébullition et par les lignes cryoscopiques ; il est partagé en quatre régions correspondant aux phases solides salines. Ici encore, le domaine  $mpq$  paraît très régulier.

Le diagramme permet une bonne détermination des températures relatives aux points  $m, p, q, r$  ; il indique, par exemple,

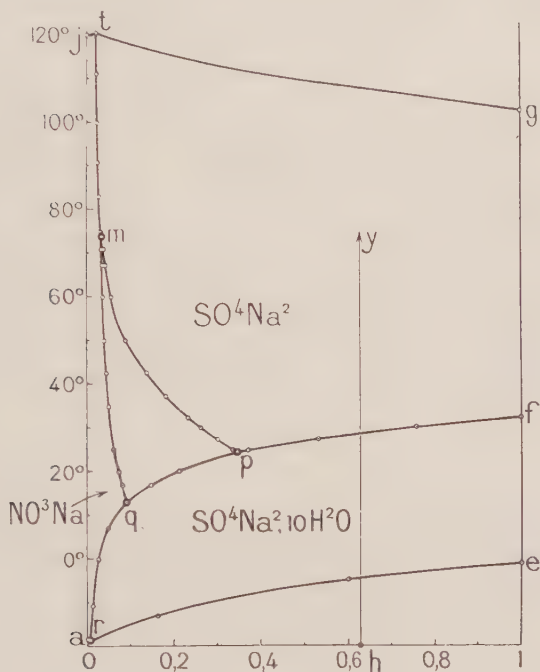


Fig. 20.

74°1 pour la température relative au point  $m$  ; les autres nombres concordent, également, avec les résultats fournis par les diagrammes précédents.

### Densités.

A chaque isotherme de solubilité correspond une courbe isotherme des densités obtenue en portant selon deux axes

rectangulaires les densités des solutions saturées et les concentrations d'un des deux sels. Ces isothermes des densités (non reproduites) sont très régulières; elles sont formées du même nombre de branches que les isothermes de solubilité correspondantes. La branche du sel double et celle du sulfate relatives à la température de  $50^{\circ}$  se raccordent sans brisure visible, comme dans l'isotherme de solubilité. Signalons que les courbes de  $100^{\circ}$ ,  $75^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$  mettent en évidence un minimum de densité pour les solutions saturées de sulfate anhydre, vers les faibles concentrations en nitrate.

On obtient un nouveau diagramme réduit en portant selon deux axes de coordonnées les températures et les densités des solutions saturées de deux solides. Ce diagramme permet de déterminer les densités des solutions saturées de trois solides; il permet, de plus, une nouvelle détermination des températures correspondant à ces équilibres, les valeurs obtenues concordent avec celles trouvées par les extrapolations précédentes (Le diagramme n'est pas figuré).

## II

Nous avons montré qu'un sulfonitrate de sodium peut exister en équilibre avec des solutions, ne renfermant que du sulfate et du nitrate de sodium, à toutes les températures comprises entre  $13^{\circ}$  et  $74^{\circ}$ . Nous allons déterminer la composition du sel double et examiner si ce sel double est unique.

Dans toute cette partie, seuls les diagrammes triangulaires sont utilisés (compositions centésimales en grammes).

### *Expériences à $25^{\circ}$ .*

*Méthode des ensembles.* — L'isotherme est reproduite dans la figure 21. Le point  $e_1$  représente l'ensemble (eau, sulfate anhydre et nitrate) qui a fourni la solution  $s_1$  saturée de sel double; de même, l'ensemble  $e_2$  a donné la solution  $s_2$ . Ces ensembles ont été choisis de façon que les points  $s_1$  et

$s_2$  soient très voisins respectivement des points H et I qui limitent la branche du sel double.

Lorsque l'équilibre est établi, l'ensemble  $e_1$  est formé d'une solution  $s_1$  dans laquelle baignent des cristaux de sel double; le point qui correspond au sel double est donc sur le prolongement de la droite  $s_1e_1$ ; ce point est aussi sur le prolongement de la droite  $s_2e_2$ .

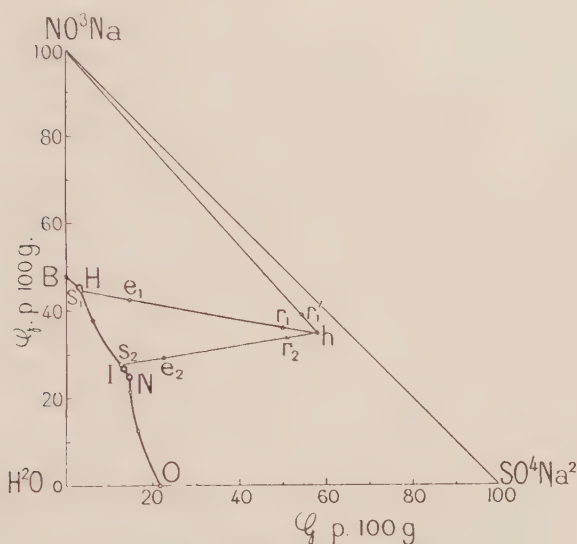


Fig. 21. — Composition du sel double à 25°.

En prenant l'intersection des droites  $s_1e_1$  et  $s_2e_2$ , on obtient les nombres suivants pour la composition du sel double :

|       | Ensembles                       |                    |                  |       | Solutions                       |                    |                  |
|-------|---------------------------------|--------------------|------------------|-------|---------------------------------|--------------------|------------------|
|       | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na | H <sup>2</sup> O |       | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na | H <sup>2</sup> O |
| $e_1$ | 14,7                            | 42,5               | 42,8             | $s_1$ | 3,40                            | 44,6               | 52,0             |
| $e_2$ | 22,3                            | 29,2               | 48,5             | $s_2$ | 12,7                            | 27,7               | 59,5             |

Composition du sel double :

SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 57,1 ; NO<sup>3</sup>Na 34,6 ; H<sup>2</sup>O 8,3.

Quelle est la valeur que l'on peut accorder à ces résultats ?

Les ensembles sont préparés par pesée des sels purs et mesure soignée du volume d'eau ; de plus, l'évaporation, pendant la durée des expériences, est négligeable, étant donné le dispositif utilisé. On connaît donc avec précision la position des points  $e_1$  et  $e_2$ .

La position des points  $s_1$  et  $s_2$  est moins certaine (manipulations et analyses).

Une faible incertitude sur la position de ces points entraîne une incertitude beaucoup plus grande sur la position du point  $h$  en raison de la petitesse de l'angle  $s_1hs_2$  ( $19^\circ$ ) et du fait que les longueurs  $s_1e_1$  et  $s_2e_2$  sont petites à côté des longueurs  $e_1h$  et  $e_2h$ . On ne peut presque pas atténuer cette dernière cause d'erreur, car il faudrait augmenter les quantités de sels mis en expérience, ce qui est incompatible avec une agitation rapide et sans projections.

On voit, en examinant la figure, que l'incertitude de la position du point  $h$  porte plus sur l'abscisse que sur l'ordonnée. Donc, le pourcentage du sulfate (57,1) et celui de l'eau (8,3) peuvent être moins bons que celui du nitrate.

*Méthode des restes.* — Soient  $r_1$  et  $r_2$  les points figuratifs des restes (cristaux imprégnés d'eau-mère) extraits des solutions  $s_1$  et  $s_2$ . Les droites  $s_1r_1$  et  $s_2r_2$  se coupent au point correspondant au sel double.

Les points  $r_1$  et  $r_2$  ne sont connus qu'avec une certaine incertitude (manipulations et analyses). La composition correspondant au point d'intersection des droites considérées sera d'autant plus voisine de celle du sel double que les points  $r_1$  et  $r_2$ , seront plus éloignés des points  $s_1$  et  $s_2$ , c'est-à-dire que les restes seront plus secs.

Les cristaux de sel double qui se forment dans les solutions agitées énergiquement ont la forme de petites lamelles très minces ; extraits de la solution, ils retiennent beaucoup

d'eau-mère et donnent une pâte plastique. En travaillant selon la manière usuelle, les restes renfermaient au moins 30 o/o d'eau. Nous avons pu réduire l'humidité à 8 o/o en opérant de la façon suivante :

Les cristaux et la solution saturée étant agités énergiquement, on introduit dans le tube à expérience, par l'orifice qui sert habituellement aux prélèvements de solution, un tube de verre relié à une trompe à eau. Les cristaux et la solution sont aspirés et tombent sur un filtre de porcelaine poreuse ; l'essorage est rapide, on le complète par compression du gâteau de cristaux entre deux plaques de porcelaine poreuse <sup>(1)</sup>.

Les résultats obtenus sont les suivants :

|             | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | Restes<br>NO <sup>3</sup> Na | H <sup>2</sup> O |
|-------------|---------------------------------|------------------------------|------------------|
|             | —                               | —                            | —                |
| $r_1$ . . . | 50,0                            | 35,9                         | 14,1             |
| $r_2$ . . . | 51,0                            | 33,9                         | 15,1             |

Composition du sel double :

SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 56,2 ; NO<sup>3</sup>Na 34,7 ; H<sup>2</sup>O 9,1.

Ici encore, le pourcentage du sulfate et surtout celui de l'eau peuvent s'écarter sensiblement des pourcentages réels.

*Remarque.* — Les droites  $e_1r_1$  et  $e_2r_2$  se coupent, également, au point qui correspond au sel double ; les coordonnées de leur point d'intersection sont les suivantes :

SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 56,1 ; NO<sup>3</sup>Na 34,8 ; H<sup>2</sup>O 9,1.

*Méthode des restes séchés à l'air.* — Un échantillon du reste  $r_1$ , après pesée, est disposé en couche mince sur un verre de montre. En l'abandonnant à lui-même dans l'air du laboratoire, on constate qu'il subit, par suite de l'évaporation de son eau-mère, une diminution de poids d'abord rapide,

---

<sup>(1)</sup> La méthode n'est correcte que pour les températures avoisinant celle du laboratoire.

puis de plus en plus lente. Le poids reste constant après une dizaine d'heures. On obtient, ainsi, le reste séché à l'air; soit  $r'_1$ , son point figuratif.

Placé dans une étuve à  $130^\circ$ , le reste séché à l'air subit une nouvelle perte de poids; il est réduit, finalement, à un extrait sec que l'on analyse.

Connaissant les pertes de poids éprouvées par l'échantillon à la température ambiante et dans l'étuve, on en déduit les coordonnées des points  $r_1$  et  $r'_1$ .

Si l'on remarque que le reste  $r_1$  s'est d'abord refroidi de  $25^\circ$  à  $20^\circ$  (température ambiante), l'évaporation de l'eau-mère se produisant ensuite à cette dernière température, on voit, en figurant sur le diagramme l'isotherme de  $20^\circ$ , que le reste  $r'_1$  doit être formé d'un mélange de sel double et de nitrate.

Le point  $r'_1$  est donc situé sur la droite qui joint le point  $h$ , correspondant au sel double, au sommet  $\text{NO}^3\text{Na}$ .

On obtient la composition du sel double en prenant l'intersection des droites  $\text{NO}^3\text{Na } r'_1$  et  $s_1r_1$ .

Le reste  $r'_2$  obtenu par séchage à l'air du reste  $r_2$  est formé, lui aussi, de sel double et de nitrate. Par suite, l'intersection des droites  $\text{NO}^3\text{Na } r'_2$  et  $s_2r_2$  donne une nouvelle détermination de la composition du sel double.

Les résultats obtenus sont les suivants :

|              | Restes séchés à l'air    |                        |                      |
|--------------|--------------------------|------------------------|----------------------|
|              | $\text{SO}^4\text{Na}^2$ | $\text{NO}^3\text{Na}$ | $\text{H}^2\text{O}$ |
| $r'_1$ . . . | 54,4                     | 39,1                   | 6,5                  |

Composition du sel double :

$\text{SO}^4\text{Na}^2$  58,7;  $\text{NO}^3\text{Na}$  34,3;  $\text{H}^2\text{O}$  7,0.

|              |      |      |     |
|--------------|------|------|-----|
| $r'_2$ . . . | 55,9 | 37,2 | 6,9 |
|--------------|------|------|-----|

Composition du sel double :

$\text{SO}^4\text{Na}^2$  57,9;  $\text{NO}^3\text{Na}$  35,0;  $\text{H}^2\text{O}$  7,1.

On peut remarquer, si l'on examine la figure, que le pourcentage de l'eau est mieux déterminé que par les méthodes précédentes.

*Composition du sel double.* — Les compositions approchées du sel double, obtenues par les quatre méthodes utilisées, sont exprimées en molécules-grammes par rapport à une molécule de nitrate dans le tableau suivant :

|     | $\text{SO}^4\text{Na}^2$ | $\text{NO}^3\text{Na}$ | $\text{H}^2\text{O}$ |
|-----|--------------------------|------------------------|----------------------|
| I   | 0,99                     | 1,0                    | 1,13                 |
| II  | 0,97                     | 1,0                    | 1,24                 |
| III | 0,96                     | 1,0                    | 1,23                 |
| VI  | 1,02                     | 1,0                    | 0,96                 |
|     | 0,99                     | 1,0                    | 0,96                 |

Si l'on se souvient que les valeurs obtenues pour l'eau par les trois premières méthodes peuvent s'écarter sensiblement de la valeur réelle, on peut admettre que le sel double renferme, pour une molécule-gramme de nitrate, une molécule-gramme de sulfate et une molécule d'eau de cristallisation. Ce composé répond donc à la formule :



et sa composition centésimale théorique est :



On sait qu'une espèce minérale de cette composition, la darapskite, existe dans certains caliches.

Ce sel double ne peut exister comme phase solide à 25° qu'en présence des solutions correspondant aux points de la courbe HI; ces solutions renferment un gros excès de nitrate de sodium (1). Il en résulte que le sel double se décompose quand on le met en présence d'une petite quantité

---

(1) La solution I renferme 3,3 mol.-g. de nitrate pour 1 mol. g. de sulfate et la solution H 24,2.

d'eau ; du sulfate anhydre de sodium se dépose et la solution tend vers la composition qui correspond au point I. La darapskite est donc, à 25°, à *solubilité non congruente*.

*Remarques.* — 1° Nous avons admis implicitement que toute la branche HI correspondait à un seul sel double. On pourrait supposer qu'elle correspond à plusieurs sels doubles ou à une série de cristaux mixtes ne se rattachant à aucun des sels simples. Ces deux hypothèses sont à rejeter car les droites solution-ensemble relatives à des solutions de points figuratifs compris entre  $s_1$  et  $s_2$  passent (aux erreurs expérimentales près) par le point  $h$ .

2° Le reste séché à l'air  $r'_2$  peut renfermer du sulfate anhydre à côté du sel double et du nitrate. En effet, le diagramme d'équilibre montre que l'eau-mère (composition correspondant au point  $s_2$ ) abandonne du sel de Glauber en se refroidissant de 25° à 20°. Si les équilibres ne se sont pas établis, ce sel de Glauber s'est déshydraté au lieu de se transformer en sel double.

Il n'y a pas lieu, cependant, de corriger les nombres trouvés précédemment pour la composition du sel double ( $\text{SO}^4\text{Na}^2$  57,9 ;  $\text{NO}^3\text{Na}$  35,0 ;  $\text{H}^2\text{O}$  7,1), puisque dans le cas extrême, où le sel de Glauber se retrouverait entièrement comme sel anhydre dans le reste  $r'_2$ , la nouvelle position du point  $h$  correspondrait à la composition  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  57,6 ;  $\text{NO}^3\text{Na}$  35,0 ;  $\text{H}^2\text{O}$  7,4, qui est très voisine de celle que nous avons adoptée.

3° Si l'on se reporte au diagramme de la figure 15 (p. 50), qui utilise les compositions rapportées à 100 g. d'eau, on voit que les droites solution-ensemble relatives à la branche HI semblent parallèles entre elles. Il n'en est rien, en réalité ; ces droites concourent encore au point  $h$ , mais ce point est très éloigné de l'origine ( $\text{SO}^4\text{Na}^2$  789 ;  $\text{NO}^3\text{Na}$  472 ;  $\text{H}^2\text{O}$  100).

La méthode des ensembles, pour chacune des tempéra-

res de  $17^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $27^{\circ}5$ ,  $30^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$ , nous a fourni une seule série de droites convergeant, presque exactement, au point correspondant au sel double  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $\text{NO}^3\text{Na}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ . Ce sel est toujours à solubilité non congruente.

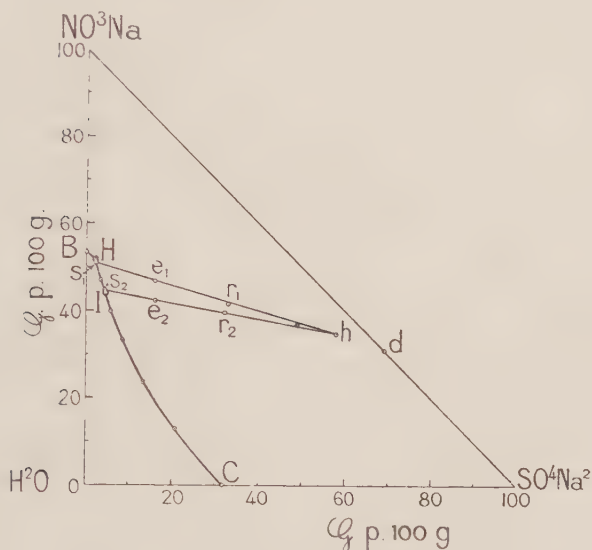


Fig. 22. — Composition du sel double à  $50^{\circ}$ .

### Expériences à $50^{\circ}$ .

*Méthode des restes.* — Comme précédemment, les points  $r_1$  et  $r_2$  figurent les restes correspondant aux solutions  $s_1$  et  $s_2$  (fig. 22) et  $h$  est le point figuratif de la darapskite.

L'intersection des droites  $s_1r_1$  et  $s_2r_2$  conduit à la composition suivante pour la phase solide relative à la branche HI :

$$\text{SO}^4\text{Na}^2 \ 48,5 ; \text{NO}^3\text{Na} \ 37,0 ; \text{H}^2\text{O} \ 14,5.$$

Ces nombres sont très différents de ceux qui correspondent à la darapskite ( $\text{SO}^4\text{Na}^2$  58,0 ;  $\text{NO}^3\text{Na}$  34,7 ;  $\text{H}^2\text{O}$  7,3).

Avant de penser à un nouveau sel double, il importe de remarquer que l'on est dans un cas très défavorable pour

appliquer la méthode des restes, en raison de la petitesse de l'angle  $\angle h_1 h_2$ ,  $7^0$  seulement. De plus, les droites  $s_1 r_1$  et  $s_2 r_2$  passent, chacune, par des points voisins du point  $h$ , tels que  $h_1$  et  $h_2$  :

|             | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na | H <sup>2</sup> O |
|-------------|---------------------------------|--------------------|------------------|
| $h_1$ . . . | 57,9                            | 35,0               | 7,3              |
| $h_2$ . . . | 57,2                            | 35,6               | 7,2              |

Donc, si les résultats obtenus ne permettent pas, à eux seuls, de fixer la formule du sel double, ils s'expliquent par la présence de la darapskite.

*Remarque.* — Les droites  $s_1 r_1$  et  $s_2 r_2$  coupent l'hypoténuse du triangle de référence aux points  $d_1$  et  $d_2$  qui sont de part et d'autre d'un point  $d$ , dont la position correspond à la formule  $4\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $3\text{NO}^3\text{Na}$  (SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 69,02 ; NO<sup>3</sup>Na 30,98).

Les points  $d_1$  et  $d_2$  nous semblent trop éloignés l'un de l'autre pour que nous admettions l'existence d'un sel double de cette formule. Il faudrait, en effet, supposer des erreurs expérimentales de grandeurs anormales.

*Méthode des ensembles.* — La position des points  $e_1$  et  $e_2$ , figuratifs des ensembles, est connue avec précision, comme aux températures inférieures, car l'évaporation de l'eau est évitée par une couche d'huile de paraffine.

En prenant l'intersection des droites  $e_1 s_1$  et  $e_2 s_2$ , on obtient les résultats suivants :

|             | Ensembles                       |                    | H <sup>2</sup> O |
|-------------|---------------------------------|--------------------|------------------|
|             | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na |                  |
| $e_1$ . . . | 16,0                            | 46,9               | 37,1             |
| $e_2$ . . . | 16,0                            | 42,4               | 41,6             |

Composition du sel double :

SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 57,3 ; NO<sup>3</sup>Na 34,7 ; H<sup>2</sup>O 7,9

soit en molécule-gramme par rapport à une molécule-gramme de nitrate :

SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 0,99 ; NO<sup>3</sup>Na 1 ; H<sup>2</sup>O 1,07.

Ces nombres sont comparables à ceux que nous avons obtenus pour la température de  $25^{\circ}$ . Il s'agit donc du sulfonitrate  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $\text{NO}^3\text{Na}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ .

A  $50^{\circ}$ , plus encore qu'aux températures inférieures, la darapskite est à solubilité non congruente; elle ne peut subsister, à l'état solide, qu'en présence de solutions renfermant un grand excès de nitrate de sodium <sup>(1)</sup>.

*Températures supérieures à  $50^{\circ}$ .*

Les méthodes d'analyse graphique utilisées précédemment ne sont pas applicables pour déterminer avec précision la composition du sel double aux températures élevées; en effet, l'angle  $\text{H}/\text{I}$  devient très petit, il est nul à  $74^{\circ}$ .

Nous avons identifié le sel double, dans cette région de température, à l'aide du microscope polarisant.

L'observation des cristaux en équilibre avec les solutions ne nous a révélé, en dehors des sels simples, qu'une seule espèce cristalline, aux températures comprises entre  $13^{\circ}$  et  $74^{\circ}$ . Nous n'avons observé cette espèce cristalline que dans les cas où le sel double devait exister, comme phase solide, d'après le diagramme de solubilité. Ces cristaux étaient donc du sel double. Ils apparaissent, dans le champ du microscope, sous la forme de petites lamelles rectangulaires, parfois allongées, qui s'éteignent parallèlement aux côtés. Ces lamelles offrent entre nicols croisés les teintes vives et très variées de la polarisation chromatique.

La forme et l'aspect des cristaux de sel double restant identiques à eux-mêmes, à toutes les températures, nous admettons que la composition reste invariable.

Il résulte, de toutes nos expériences, qu'il existe, seulement, un sulfonitrate de sodium; sa composition correspond à la formule  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $\text{NO}^3\text{Na}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ .

---

<sup>(1)</sup> La solution I renferme, pour une molécule-gramme de sulfate, 16,8 mol. g. de nitrate et la solution H 41,2.

Ce composé est stable, en présence de solutions ne renfermant que du sulfate et du nitrate de sodium, à toutes les températures comprises entre  $13^{\circ}$  et  $74^{\circ}$ .

Par suite, le domaine *mpq*, mis en évidence par les diagrammes représentés (fig. 18, 19, 20), correspond tout entier à ce sel double ; cela s'accorde avec l'aspect bien régulier de ce domaine.

Le sel double est toujours à solubilité non congruente (on voit, en effet, fig. 20, que la droite *hy* — *h*, point correspondant à ce sel — ne coupe pas le domaine *mpq*) ; il se rapproche de la congruence quand la température s'abaisse.

Les déterminations de Jorgensen (*loc. cit.*) supposent les solutions saturées des deux sels simples à toute température, entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ . Même en se limitant aux cas où il en est ainsi ; les nombres indiqués par cet auteur n'ont qu'une très lointaine analogie avec les nôtres.

Il n'en est pas de même des nombres de Massink (*loc. cit.*), si l'on fait abstraction des mesures relatives aux sels doubles  $2\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $3\text{NO}^3\text{Na}$  et  $4\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $3\text{NO}^3\text{Na}$ . Cet auteur n'a obtenu le premier de ces sels qu'à  $35^{\circ}$  et une fois seulement ; tous les essais ultérieurs donnèrent de la darapskite. Le sel  $4\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $3\text{NO}^3\text{Na}$ , au contraire, a été rencontré aux températures de  $25^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$  ; il n'a pas été obtenu à  $34^{\circ}$ . Si l'on remarque que l'auteur a rencontré à  $35^{\circ}$  des équilibres stables et des équilibres métastables, on doit admettre, à moins de rejeter ses résultats, que nos solutions saturées de darapskite, à  $35^{\circ}$ , étaient sursaturées par rapport aux deux sels doubles précédents. Ces sursaturations auraient persisté malgré une très vive agitation maintenue pendant plusieurs jours. Il est surprenant que nous ayons eu affaire à des équilibres instables, car l'état final n'était pas modifié lorsque la solution était refroidie, ou réchauffée, puis ramenée lentement à la température initiale. De plus, nous avons fait de nombreux essais qui auraient dû donner naissance aux deux

sels de Massink, d'après ses diagrammes (évaporation, refroidissement de solutions notamment) : il ne s'est formé que de la darapskite.

Depuis juin 1925, époque à laquelle nous terminions nos expériences, quatre auteurs, à notre connaissance, ont publié un mémoire sur ce système :

Foote (47) a déterminé les isothermes de 25°, 35° et la composition de la solution saturée des deux sels simples à 0°, dans le but de vérifier les résultats de Massink.

Hamid (48) a déterminé l'isotherme de 25°, seulement, et la composition de la solution saturée des deux sels à 90°.

Aucun de ces auteurs n'a obtenu les deux sels signalés par Massink, dont ils critiquent sévèrement les expériences. Leurs résultats concordent, donc, avec les nôtres qualitativement. L'accord est satisfaisant quantitativement, si l'on fait exception du point de Foote relatif à la température de 0°.

Potdar (49) a fait des mesures de solubilité de 10 en 10° entre 0° et 90°. Cet auteur croit qu'il existe une solution saturée de nitrate et de sulfate à chaque température. L'examen du mémoire montrè que les mesures sont peu précises. Il nous semble probable que deux des dix solutions considérées n'étaient saturées que d'un seul sel ; les autres solutions appartenant à quatre séries différentes de solutions constantes. Il est donc naturel de constater que les points représentant les solutions se placent sur une ligne en zigzags.

Enfin, tout récemment (1928), Benrath (50) et des collaborateurs, ayant connaissance des travaux antérieurs, ont fait de très nombreuses mesures, en vue d'une étude sur les équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de magnésium. Les résultats obtenus confirment les nôtres qualitativement ; quantitativement, l'accord est satisfaisant pour les compositions.

---

## CHAPITRE VI

### CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DARAPSKITE

#### Bibliographie.

De Marignac (51) découvrit en 1857 un sulfonitrate de sodium au cours d'essais en vue d'obtenir des cristaux transparents de sulfate de sodium à sept molécules d'eau ; ce sel double s'était déposé pendant la concentration dans le vide d'une solution « saturée de nitrate et sursaturée de sulfate de sodium » ; il fut obtenu également plus tard, par le même auteur, par évaporation spontanée d'une solution mixte de ces deux sels. Les cristaux se présentaient sous l'aspect de lamelles rectangulaires d'une « extrême petitesse » appartenant, d'après Marignac, au système orthorhombique ; l'analyse de ces cristaux le conduisit à la formule :



Dans la suite, une nouvelle espèce minérale, la nitroglau-bérite, fut signalée par Schwarzenberg comme existant dans certains dépôts de nitrate du Chili. Domeyko attribua à ce composé la formule :



Dietze (52) signala en 1891 une autre espèce minérale rencontrée au Chili dans les formations de nitrate nommées

---

(1) Voir J. DANA, *The System of Mineralogy*. Descriptive Mineralogy, p. 873, 1892, London ; F. RAMMELSBERG, *Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie*, t. I, p. 468, 1881, Leipzig.

« caliches de los salares », notamment dans les gisements de l'usine « Lautaro » (Pampa del Toro); ce minéral est cristallisé en tablettes limpides et transparentes, dont la surface principale peut atteindre  $1 \text{ cm}^2$ ; on le nomma darapskite en l'honneur du docteur Darapsky, secrétaire de l'Association scientifique allemande à Santiago. Les nombres fournis par l'analyse conduisirent Dietze à la formule :



L'étude cristallographique de la darapskite fut faite par Osann (53), en 1894, qui rangea ce minéral dans le système monoclinique.

La darapskite fut reproduite artificiellement par de Schulten (54) (1896) en refroidissant lentement une solution mixte des deux sels composants; les plus gros cristaux obtenus mesuraient environ 1 cm. de longueur sur 0 cm. 7 de largeur et seulement 0 cm. 05 d'épaisseur. La darapskite artificielle, comme le minéral, est en cristaux monocliniques aplatis suivant  $h_1$ ; ce sont des cristaux simples alors que les cristaux artificiels sont souvent maclés parallèlement à  $h_1$  avec l'axe de macle perpendiculaire, d'après Osann.

Il est à remarquer que le sel de Marignac se forme dans les mêmes conditions que la darapskite. De Schulten, ayant trouvé une concordance frappante entre certains angles des cristaux prétendus orthorhombiques de Marignac et certains angles des cristaux monocliniques de darapskite, admit qu'il y a identité entre le sel de Marignac et la darapskite; pourtant le nombre admis pour l'eau par cet auteur (deux déterminations non concordantes : pour 100, 10,35 et 10,02; calculé 10,62) s'éloigne notablement de celui qui est relatif à la darapskite (7,34). De Schulten en conclut qu'il y a des erreurs dans la détermination de la teneur en eau et du système cristallin des cristaux préparés par Marignac.

Rappelons qu'un travail de Massink (*loc. cit.*), publié en 1918, relatif à une étude partielle du système ternaire

$\text{H}_2\text{O} - \text{NO}^3\text{Na} - \text{SO}^4\text{Na}^2$  (intervalle  $10^0\text{-}35^0$ ), fait intervenir trois sulfonitrates de sodium. L'un de ces sels double est la darapskite, les deux autres ont pour formules :  $3\text{NO}^3\text{Na}$ ,  $4\text{SO}^4\text{Na}^2$  et  $3\text{NO}^3\text{Na}$ ,  $2\text{SO}^4\text{Na}^2$ .

Nous avons vu (p. 69) qu'une seule espèce cristalline, la darapskite, en dehors des sels simples et de la glace, a pris naissance au cours de nos expériences ; nous ne croyons point à l'existence des deux sulfonitrates de Massink, ni à celle de la nitroglaubérite ; cette manière de voir est partagée par Foote et par Hamid.

### 1. — Préparation de la darapskite.

La préparation de la darapskite résulte du diagramme d'équilibre du système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{NO}^3\text{Na} - \text{SO}^4\text{Na}^2$ . La composition du mélange d'eau, de nitrate et de sulfate à mettre en œuvre pour que l'excès de sel, après établissement de l'équilibre, soit uniquement formé de darapskite doit correspondre à un point quelconque de la région  $\text{IH}h$  (ex. fig. 24, p. 80, relative à la température de  $25^0$ ,  $\text{HI}$  branche d'isotherme correspondant au sel double,  $h$  point figuratif du sel double).

D'autre part, la darapskite est toujours à solubilité non congruente et ne peut cristalliser que dans des solutions renfermant un gros excès de nitrate, excès variable avec la température (pp. 66, 69, 70). La préparation de ce sel double à l'état de pureté peut donc être une opération délicate puisque, pratiquement, la séparation des phases n'est pas possible d'une manière parfaite.

a) *Darapskite impure*. — Le sel double se forme facilement dès que l'on agite, au voisinage de la température ordinaire, des proportions convenables d'eau et des sels composants. Ce n'est pas le cas lorsque la température se rapproche

de  $74^{\circ}$  ; il est souvent nécessaire d'amorcer la cristallisation et la réaction de formation est lente.

La pureté du produit dépend à la fois de la quantité d'eau-mère retenue après essorage et de la composition de cette eau-mère. Il y a donc intérêt à former le sel double dans une eau-mère renfermant un excès moléculaire de nitrate aussi faible que possible. Par suite, le point figuratif du mélange à mettre en œuvre doit être situé dans le voisinage de la droite *HI*. Pour la même raison, la température la plus favorable est  $24^{\circ}3$  ; c'est, en effet, à cette température que le sel double se rapproche le plus de la congruence (voir fig. 20, p. 59).

Les cristaux de sel double obtenus dans ces conditions sont toujours très petits ; ce sont des lamelles rectangulaires excessivement minces, parfois très allongées ; les dimensions ne dépassent pas d'ordinaire  $0\text{ mm. }5 \times 0\text{ mm. }2$ . Ces lamelles sont généralement peu visibles au microscope ordinaire ; au microscope polarisant, elles présentent souvent, entre nicols croisés des colorations très vives.

Nous avons extrait de leurs solutions mères, au moyen du dispositif décrit page 63, différents échantillons de darapskite préparée à des températures avoisinant la température ordinaire ( $15^{\circ}$ ,  $18^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ). Pour déterminer l'humidité du sel, aussitôt après l'essorage, un lot de cristaux pour chacun des échantillons est étalé en couche mince sur un verre de montre, taré, puis abandonné dans l'air du laboratoire (température  $20^{\circ}$ ) ; on observe une diminution de poids, due à l'évaporation de l'eau-mère retenue, d'abord rapide puis de plus en plus lente ; le poids reste constant après une dizaine d'heures.

La quantité d'eau-mère retenue après essorage est d'autant plus grande que les cristaux sont plus petits. La perte de poids, à  $20^{\circ}$ , due à l'évaporation de cette eau-mère a varié, pour les différentes préparations entre 10 et 6,5 g. pour 100 g.

Le diagramme montre que l'extrait sec de l'eau-mère est, dans tous les cas, un mélange de darapskite et de nitrate. La quantité minimum de nitrate que peut contenir ce mélange croît lorsque la température passe de 24<sup>0</sup>3 à 15<sup>0</sup> (1).

Il est donc avantageux d'effectuer la préparation aux environs de 25<sup>0</sup>.

Finalement, le produit obtenu est un mélange de darapskite et de nitrate.

Le tableau suivant rassemble les nombres relatifs à deux préparations de darapskite faites à la température de 25<sup>0</sup> :

| Composition<br>de la<br>solution-mère<br>grammes pour 100 g. |                    | Poids<br>des<br>cristaux<br>essorés | Perte de poids<br>des<br>cristaux |         | Composition<br>des cristaux<br>séchés à l'air à 20 <sup>0</sup><br>grammes pour 100 g. |              |
|--------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup>                              | NO <sup>3</sup> Na |                                     |                                   |         | Daraps-<br>kite                                                                        | Ni-<br>trate |
| 12,7                                                         | 27,7               | 2 g. 7443                           | 0 g. 2416                         | 8,8 0/0 | 96,3                                                                                   | 3,7          |
| 3,4                                                          | 44,6               | 3 g. 1379                           | 0 g. 2544                         | 8,1 0/0 | 93,5                                                                                   | 6,5          |

On voit que le sel double obtenu est assez impur. Cependant le procédé a l'avantage de pouvoir donner rapidement une grande quantité de darapskite.

La darapskite peut encore être préparée facilement par addition de nitrate solide à une solution des deux sels composants. On obtient alors une poudre cristalline qui retient beaucoup d'eau-mère après essorage.

Il en est de même si on précipite le sel double par l'alcool ou l'acétone.

Les produits obtenus ainsi sont moins purs.

b) *Darapskite pure.* — Pour préparer de la darapskite pure, il est nécessaire d'obtenir des cristaux de dimensions

(1) Comme nous l'avons vu (p. 66, remarque 2), l'eau-mère des cristaux formés aux températures supérieures à 20<sup>0</sup> peut déposer, en se refroidissant jusqu'à 20<sup>0</sup>, de la darapskite ou du sel de Glauber; ce dernier se déshydrate pendant l'évaporation au lieu de se transformer en darapskite si les équilibres ne s'établissent pas. Dans ce cas, la darapskite est souillée par du sulfate anhydre en plus de nitrate. Le calcul montre et l'expérience vérifie que la quantité de sulfate est toujours très petite.

suffisantes afin que l'eau-mère retenue soit en quantité négligeable.

Nous sommes arrivé à ce résultat en faisant cristalliser une solution soit par refroidissement lent soit par évaporation lente.

*Préparation par refroidissement.* — On sait que les phénomènes qui se produisent au cours du refroidissement d'une solution de plusieurs sels, deux par exemple, dépendent, d'une manière générale, de la composition de cette solution et de l'intervalle de température considéré.

Pendant que s'effectue le refroidissement, le point figuratif de la solution restante décrit une ligne, souvent compli-

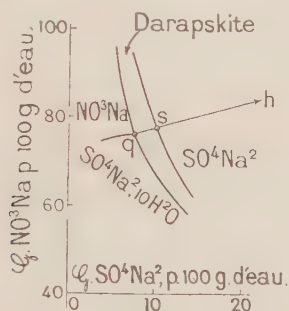


Fig. 23. — Préparation de la darapskite par refroidissement.

quée, nommée chemin de cristallisation, qu'il est possible de déterminer à l'aide du diagramme d'équilibre. On peut déterminer également la nature et la masse des phases en présence à chaque instant du refroidissement.

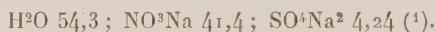
Le refroidissement des solutions de nitrate et de sulfate de sodium peut se faire sans dépôt salin, avec dépôt salin suivi ou non de redissolution (partielle ou totale) et dépôt d'un autre sel. La quantité de Darapskite qui peut se déposer est toujours faible. Le calcul montre qu'elle est maximum pour la solution de composition centésimale :

H<sup>2</sup>O 53,3 ; NO<sup>3</sup>Na 41,3 ; SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 5,36 (point s),

cette solution est saturée de darapskite et de sulfate anhydre à la température de  $46^{\circ}2$  ; on la refroidit jusqu'à  $13^{\circ}$ .

Dès que la température s'abaisse au-dessous de  $46^{\circ}2$ , la solution s'cesse d'être saturée de sulfate, de la darapskite cristallise (nous supposons que la cristallisation se fait sans retard) et le point figuratif de la solution restante se déplace sur la droite  $sh$  (fig. 23, partie utile du diagramme seule représentée, pour plus de clarté les compositions sont comptées pour 100 g. d'eau) en s'éloignant du point  $h$  ; il arrive en  $q$  lorsque la température atteint  $13^{\circ}$ . A ce moment, les cristaux déposés sont retirés de la solution-mère.

Le calcul montre que 100 g. de solution  $s$  abandonnent ainsi 1 g. 7 de darapskite ; l'expérience a confirmé ce résultat. Il reste 98 g. 3 d'une eau-mère (point  $q$ ) de composition :



*Mode opératoire.* — La solution initiale, préparée à une température légèrement supérieure à  $46^{\circ}2$  ( $47^{\circ}$  environ) est contenue dans un vase de Dewar argenté dont on ferme l'orifice par une bourre d'ouate. Lorsque la solution a pris la température ambiante, le vase est placé dans de l'eau à  $13^{\circ}$  (durée totale du refroidissement, environ 24 heures).

On obtient, dans ces conditions, des lamelles rectangulaires parfaitement limpides d'environ 3 mm. de longueur, 2 mm. de largeur et seulement 0 mm. 3 d'épaisseur. La quantité d'eau-mère retenue après essorage est faible (filtration à la trompe et compression entre deux plaques de porcelaine poreuse) aussi la composition des cristaux séchés à l'air (température ordinaire) est-elle très voisine de la composition

---

(<sup>1</sup>) Cette eau-mère peut déposer une nouvelle quantité de darapskite avant d'être saturée en nitrate si on l'évapore à une température convenable ; par exemple, elle est réchauffée de  $13^{\circ}$  à  $35^{\circ}$  puis évaporée à cette température, le calcul indique qu'il se dépose dans ces conditions 3 g. 6 de sel double.

théorique. On peut s'en rendre compte par les nombres suivants qui correspondent à deux préparations :

|                                |                                       |         | Composition des cristaux séchés à l'air (20°) |                                   |                                                |                 |               |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-----------------|---------------|
| Cristaux<br>essorés            | Perte<br>de poids<br>- après essorage |         | H <sup>2</sup> O<br>grammes                   | NO <sup>3</sup> Na<br>pour 100 g. | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup><br>pour 100 g. | Daraps-<br>kite | Ni ·<br>trate |
|                                |                                       |         |                                               |                                   |                                                | grammes         | grammes       |
| 3 g. 2674                      | 0 g. 0163                             | 0,5 0/0 | 7,30                                          | 34,93                             | 57,8                                           | 99,6            | 0,4           |
| 1 g. 8797                      | 0 g. 0075                             | 0,4 0/0 | 7,28                                          | 34,89                             | 57,8                                           | 99,7            | 0,3           |
| Composition de la darapskite : |                                       |         | 7,36                                          | 34,68                             | 57,96                                          |                 |               |

Si l'on diminue encore la vitesse du refroidissement, les cristaux obtenus sont sensiblement plus grands. On peut, par exemple, placer le vase de Dewar dans un vase de verre mince rempli de sciure de bois. La darapskite obtenue ainsi est très pure (99,9 à 99,95 0/0).

*Cycle utilisant le refroidissement et le réchauffement.* — On peut préparer le sel double d'une façon pratique en opérant ainsi qu'il suit :

La solution-mère provenant de l'opération précédente (point *g*) est réchauffée à 46°2. On lui ajoute ensuite de l'eau, du nitrate et du sulfate en quantités égales à celles contenues dans le produit retiré de cette solution-mère. La nouvelle solution obtenue a une composition correspondant au point *s*.

Le cycle est donc fermé.

La solution *s* est refroidie comme précédemment ; elle dépose une nouvelle quantité de darapskite.

En répétant l'expérience un nombre de fois suffisant, il est possible d'obtenir au total une quantité appréciable de sel double.

Le rendement rapporté à la quantité de sels ajoutés est, théoriquement, 100 0/0.

*Préparation par évaporation.* — L'étude du diagramme d'équilibre montre que le produit de l'évaporation complète

d'une solution quelconque de nitrate et de sulfate de sodium contient toujours de la darapskite si l'évaporation s'est produite à une température comprise entre  $74^{\circ}$  et  $13^{\circ}$ .

Suivant la composition de cette solution, l'évaporation *non divisée* (les cristaux déposés sont laissés au contact de l'eau-mère pendant toute la durée de l'évaporation) conduit à un mélange de darapskite et de nitrate ou de darapskite et de sulfate; ce dernier sel est anhydre ou hydraté selon que la température est supérieure ou inférieure à  $24^{\circ}3$ .

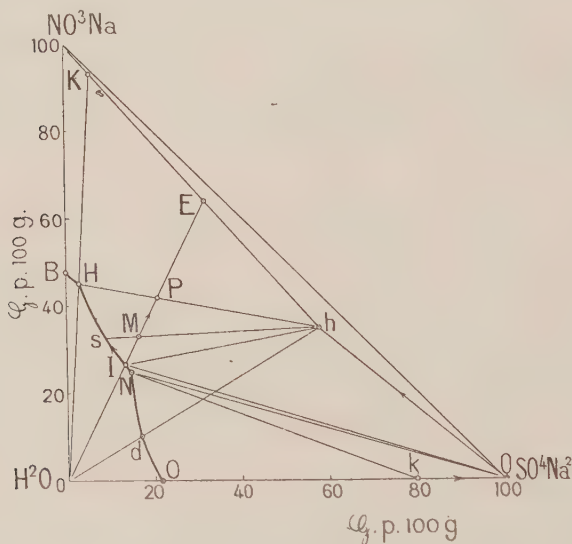


Fig. 24. — Préparation de la darapskite par évaporation isotherme.

Le mélange salin obtenu est d'autant plus riche en darapskite que la composition de la solution initiale correspond à un point plus voisin de la droite *od* (fig. 24, *h* point figuratif du sel double).

Le produit de l'évaporation est uniquement formé de darapskite si l'on part de la solution *d*. Nous supposons que les équilibres peuvent s'établir à chaque instant. Il est donc

nécessaire de réaliser une vive agitation de la solution-mère et des cristaux pendant toute la durée de l'évaporation <sup>(1)</sup>. Dans ces conditions, le sel double est formé de très petits cristaux qui retiennent beaucoup d'eau-mère après essorage. Le produit obtenu est alors impur ; il renferme toujours du sulfate.

Nous avons préparé de la darapskite pure en opérant de la façon suivante :

La composition de la solution mise en œuvre est choisie, d'après le diagramme, de façon qu'il se dépose du sel double pendant la première période de l'évaporation. Les cristaux sont retirés de la solution-mère avant que la saturation en nitrate soit atteinte.

Pour une température donnée, la quantité maximum de sel double qu'il est possible d'obtenir ainsi est fournie par la solution saturée de ce sel double et de sulfate. Cette solution abandonne de la darapskite dès que l'évaporation commence. A mesure que l'évaporation se poursuit, le point figuratif de la solution restante, qui part du point I (fig. 24 relative à la température de 25°, par exemple) se déplace sur l'isotherme en se rapprochant du point H ; en même temps, le point qui représente la composition du système restant (solution et cristaux déposés) s'éloigne du point I en suivant la direction IP (point M, intersection des droites  $oP$  et  $hs$ ,  $s$  point correspondant à l'eau-mère). La solution devient saturée de

---

(1) Si l'évaporation de la solution  $d$  est faite à la température de 25°, par exemple, les phases solides sont successivement : sel de Glauber, sel de Glauber et sulfate anhydre, sulfate anhydre, sulfate anhydre et darapskite.

Pendant l'évaporation, le point figuratif de la solution-mère se déplace sur l'isotherme de  $d$  en I (fig. 24) ; il existe deux points d'arrêt : point N (déshydratation du sel de Glauber) et point I (redissolution du sulfate anhydre).

Le point figuratif du système restant (solution-mère et dépôt salin total) se déplace sur la droite  $oh$  de  $d$  en  $h$ .

Le point qui représente la composition globale du dépôt salin se déplace de  $k$  (point figuratif du sel de Glauber) en  $Q$ , sur le côté du triangle, puis de  $Q$  en  $h$  sur la droite  $Qh$ .

nitrate au moment où le point s arrive en H et le point M en P. Les cristaux de sel double sont retirés de la solution-mère avant qu'il en soit ainsi.

L'évaporation de la solution restante (point H) se termine par dépôt simultané de nitrate et de darapskite ; la composition de ce dépôt reste constante et correspond au point K. A 25°, le mélange K renferme pour 100, 88,9 de nitrate et 11,1 de darapskite. La composition de la solution reste également constante pendant cette dernière période <sup>(1)</sup>.

Le tableau suivant rassemble les données, calculées à l'aide du diagramme d'équilibre, qui sont relatives à cette méthode de préparation du sel double :

| Température | Composition de la solution initiale pour 100 |                    | Poids de darapskite déposée | Poids d'eau évaporée | Rendement pour 100 par rapport |            |
|-------------|----------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------------------|------------|
|             | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup>              | NO <sup>3</sup> Na |                             |                      | au nitrate                     | au sulfate |
| 20°         | 8,62                                         | 33,1               | 10 g. 8                     | 22 g. 1              | 11,3                           | 72,7       |
| 24°3        | 13,9                                         | 26,3               | 21 g. 9                     | 38 g. 0              | 28,9                           | 91,4       |
| 30°         | 11,2                                         | 29,9               | 16 g. 8                     | 31 g. 6              | 19,5                           | 87,0       |
| 35°         | 8,97                                         | 33,9               | 12 g. 8                     | 25 g. 7              | 11,3                           | 82,8       |
| 50°         | 4,44                                         | 43,9               | 4 g. 7                      | 13 g. 5              | 3,7                            | 61,4       |

*On considère 100 g. de solution initiale.*

On voit que la plus grande quantité de darapskite déposée par 100 g. de solution initiale est obtenue en produisant l'évaporation à 24°3 (rappelons qu'il s'agit de la température de transition du sulfate de sodium en présence de nitrate, p. 49). C'est aussi à cette température que le rendement, compté soit par rapport au nitrate contenu dans la solution de départ soit par rapport au sulfate, est le plus élevé. Si l'évaporation est conduite à 20°, la quantité de darapskite obtenue baisse de moitié.

<sup>(1)</sup> L'évaporation de la solution I aurait donné un produit de composition correspondant au point E si les cristaux de darapskite déposés au cours de la première période avaient été laissés dans la solution-mère. A 25° le mélange E renferme pour 100 : darapskite, 56,9 ; nitrate, 43,1.

La solution initiale est contenue dans un large cristalliseur placé dans une étuve réglée à  $24^{\circ}3$ . Cette étuve contient une substance déshydratante. La température est entretenue à l'aide d'une petite lampe électrique dont le circuit est solidaire d'un régulateur.

Les cristaux de sel double obtenus en opérant ainsi sont un peu plus grands que ceux obtenus par refroidissement lent. Ils sont, comme ces derniers, souillés par une petite quantité de nitrate. Leur composition moyenne est : darapskite 99,8, nitrate 0,2 0/0.

*Production de gros cristaux de darapskite.* — Nous avons réussi à obtenir de gros cristaux de darapskite par évaporation très lente de solutions saturées de ce sel double et de sulfate de sodium à des températures avoisinant la température ordinaire ( $18^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $22^{\circ}$ ).

Pour cela, le cristalliseur contenant la solution est couvert par une plaque de verre ; des cristaux de sel double (dimensions 4 mm.  $\times$  2 mm.  $\times$  0 mm. 2) sont suspendus dans la solution par un fil de soie. Ces cristaux s'accroissent au cours de l'évaporation.

Après quatre mois les plus gros cristaux obtenus mesurent 3 cm. de longueur sur 2 cm. 5 de largeur et 0 cm. 35 d'épaisseur (surface principale 7 cm<sup>2</sup> 5). Ils sont notablement plus grands que ceux obtenus par de Schulten (*loc. cit.* ; surface principale 0 cm<sup>2</sup> 7) et que les cristaux naturels étudiés par Dietze (*loc. cit.* ; surface principale 1 cm<sup>2</sup>).

Les cristaux sont retirés un à un de la solution-mère et essuyés avec des tampons de papier-filtre. Nous avons analysé différents échantillons de ces cristaux ; le sulfate étant précipité comme sulfate de baryum et l'eau déterminée par étuvage du sel à  $110^{\circ}$ , le nitrate est obtenu par différence. Les nombres trouvés sont très voisins des nombres calculés d'après la formule  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{Na}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ainsi qu'on peut le voir ci-dessous :

|                    | Composition centésimale |                    |                                 |
|--------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------|
|                    | H <sup>2</sup> O        | NO <sup>3</sup> Na | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |
| Echantillon 1. . . | 7,33                    | 34,70              | 57,97                           |
| Echantillon 2. . . | 7,37                    | 34,65              | 57,98                           |
| Darapskite. . . .  | 7,36                    | 34,68              | 57,96                           |

Les cristaux sont absolument limpides, leur aspect correspond à celui décrit par de Schulten.

## 2. — Expériences sur la déshydratation de la darapskite.

Le sel double est inaltérable à la température ordinaire dans le vide, l'air sec et l'air humide. En effet, des échantillons de ce sel à l'état de poudre fine ou de gros cristaux ont été observés pendant plusieurs mois, aucune variation de poids n'a été constatée.

Nous avons déshydraté la darapskite suivant la méthode utilisée, dans d'autres cas, par E. Cornec et A. Spack. Les conditions expérimentales sont les suivantes : on dispose en couche mince une petite quantité (0 g. 5 à 0 g. 6) de sel finement pulvérisé dans une nacelle que l'on suspend dans un thermostat. L'enceinte contenant la substance est traversée par un courant d'air humide. Un dispositif simple permet de suivre facilement la variation de poids que peut éprouver la substance à la température choisie.

Les expériences ont donné les résultats suivants :

Le sel maintenu pendant 20 heures à 50°, 60° et 70° n'a subi aucune variation de poids à aucune de ces températures :

A 80°, le poids commence à diminuer après 10 heures de chauffe, la perte de poids se poursuit ensuite régulièrement mais très lentement : elle n'est pas encore totale après 25 heures ;

A 92°, la déshydratation commence dès le début de la

chauffe, elle nécessite pour être complète une durée de chauffe de 11 heures;

A  $108^{\circ}$ , la darapskite se déshydrate complètement en deux heures et à  $112^{\circ}$  en une demi-heure.

La courbe que l'on peut construire en portant selon deux axes de coordonnées la perte de poids et la durée de la chauffe est régulière; la figure 25 reproduit cette courbe pour la température de  $92^{\circ}$ .

On voit que le départ de l'eau se fait d'une façon continue. Il ne se manifeste donc aucun arrêt à un degré d'hydratation intermédiaire.

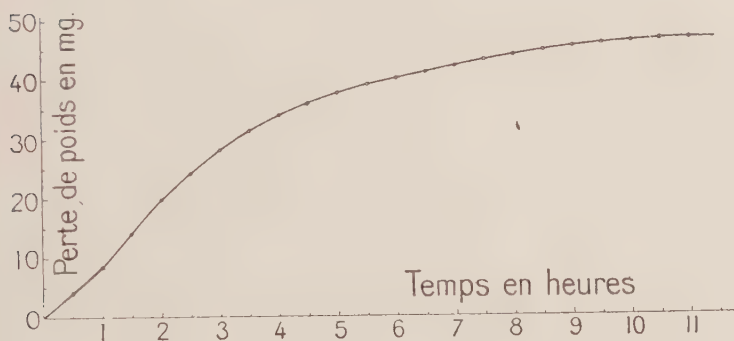


Fig. 25. — Courbe de déshydratation de darapskite à  $92^{\circ}$ .

La déshydratation de la darapskite se fait-elle, aux températures considérées, avec formation d'une combinaison de formule  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ,  $\text{NO}^3\text{Na}$  ou, au contraire, obtient-on de simples mélanges de même composition ( $\text{SO}^4\text{Na}^2 + \text{NO}^2\text{Na}$ ) ?

Nous avons fait les expériences suivantes dans le but de répondre à cette question :

1) 1<sup>o</sup> Le produit de la déshydratation disposé en couche mince sur un verre de montre est soumis à un courant d'air ; cet air s'est chargé préalablement d'humidité en barbotant dans de l'eau à  $10^{\circ}$ . Le poids de l'échantillon est déterminé toutes les dix heures ; il augmente, en effet, très lentement

(la variation de poids est de 8 à 10 mg. au début pour 600 mg. environ de matière, en dix heures) puis reste constant après 130 heures environ. La température du sel est maintenue constante à 20° pendant toute la durée de l'expérience.

Le sel a repris exactement la quantité d'eau qui correspond à la darapskite. De plus, la courbe de rehydratation est continue.

Le tableau suivant rassemble les données relatives à trois expériences :

| Température | Poids des cristaux | Teneur en eau | Perte de poids | Eau reprise à la température ordinaire |
|-------------|--------------------|---------------|----------------|----------------------------------------|
| 92°         | 0 g. 6470          | 0 g. 0472     | 0 g. 0470      | 0 g. 0474                              |
| 108°        | 0 g. 5373          | 0 g. 0392     | 0 g. 0390      | 0 g. 0390                              |
| 112°        | 0 g. 5197          | 0 g. 0379     | 0 g. 0377      | 0 g. 0380                              |

2° Un mélange intime équimoléculaire de sulfate anhydre et de nitrate finement pulvérisés est traité de la même façon que le produit précédent.

Aucune variation de poids de ce mélange n'est constatée (durée de l'expérience, 130 heures).

Cette expérience n'est pas inutile car s'il est évident que le sulfate anhydre ne s'hydrate pas dans les conditions considérées (1) on peut supposer que la darapskite puisse se produire en présence de vapeur d'eau.

Ces expériences montrent que le produit de déshydratation de la darapskite n'est point un mélange de sulfate et de nitrate. On doit donc le considérer comme une combinaison.

II) Nous avons étudié la même question en comparant les volumes moléculaires des sels suivants à l'état solide : nitrate, sulfate anhydre, darapskite déshydratée ainsi que celui d'un mélange de sulfate anhydre et de nitrate en proportions équimoléculaires.

(1) En effet, la tension de dissociation du sel de Glauber est 13 mm.9 de mercure à 20° (voir H. LESCEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, 1890, p. 529), la tension maximum de la vapeur d'eau est de 9 mm. 21 à 10° (voir SCHEEL et HEUSE, *Annalen der Physik*, t. XXXI, 1910, p. 715).

Nous avons pris comme mesure du volume moléculaire le produit du poids moléculaire par le volume spécifique.

Si le volume moléculaire du produit de déshydratation de la darapskite n'est pas égal à la somme des volumes moléculaires du sulfate anhydre et du nitrate, on peut conclure à la formation d'un sel double anhydre.

Si, au contraire, le volume moléculaire trouvé est égal au volume moléculaire calculé aucune conclusion n'est possible. On sait, en effet <sup>(1)</sup>, que le volume moléculaire d'un sel double peut être égal à la somme des volumes moléculaires de ses constituants (« sel double parfait »).

Les mesures de densité furent faites à la température de 18° par la méthode du flacon, par rapport à l'eau à la même température; les sels étaient immergés dans du toluène; la quantité de sel utilisée pour chaque détermination était de 7 à 8 g. <sup>(2)</sup>.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau suivant :

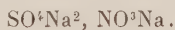
| Nature du sel                                             | Poids mol. | Densité              | Volume spécifique | Volume moléculaire observé | Volume moléculaire calculé |
|-----------------------------------------------------------|------------|----------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| NO <sup>3</sup> Na. . . .                                 | 85,01      | 2,267                | 0,441             | 37,50                      | —                          |
| SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> . . .                     | 142,06     | 2,673 <sup>(3)</sup> | 0,374             | 53,16                      | —                          |
| Darapskite déshydratée . . .                              | 227,1      | 2,444                | 0,409             | 92,9                       | 90,7                       |
| SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> + NO <sup>3</sup> Na. . . | 227,1      | 2,502                | 0,400             | 90,75                      | 90,7                       |
| Darapskite . . .                                          | 245,1      | 2,197                | 0,455             | 111,6                      | 110,5                      |

<sup>(1)</sup> Voir G. URBAIN et E. CHAUVENET. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLVI, 1913, p. 1320 (Etude du composé CuCl<sup>2</sup>, 2NH<sup>4</sup>Cl, 2H<sup>2</sup>O).

<sup>(2)</sup> Les sels utilisés étant sous forme de poudre cristalline, des précautions particulières ont été prises pour rendre négligeables les erreurs dues aux bulles d'air. Le flacon débouché était maintenu, pour chaque détermination, plusieurs heures dans le vide après y avoir introduit un poids connu de sel et une quantité de toluène suffisante pour l'immerger; le remplissage était achevé ensuite avec du toluène maintenu dans le vide pendant le même temps. Après pesée, le flacon était vidé partiellement de son toluène et maintenu de nouveau plusieurs heures dans le vide. Les pesées consécutives du flacon rempli à la température choisie étaient alors concordantes à deux ou trois unités de la quatrième décimale.

<sup>(3)</sup> Les valeurs trouvées pour la densité du nitrate et pour celle du sulfate de sodium sont identiques à celles considérées par J. Mellor comme étant les meilleures; voir J. MELLOR, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, t. II, pp. 812 et 662; London, 1922.

On voit que le volume moléculaire trouvé pour le produit de déshydratation de la darapskite (92,9) diffère de la somme des volumes moléculaires du nitrate et du sulfate anhydre (observé 90,75, calculé 90,7). La déshydratation de la darapskite aux températures considérées donne donc naissance à un sel double anhydre :



A notre connaissance, ce composé n'a jamais été signalé.

Nous avons déterminé également la densité de la darapskite. Les mesures ont été faites en utilisant soit de gros cristaux soit une poudre cristalline; les résultats sont concordants à quelques unités près de la quatrième décimale.

Le nombre trouvé (2,197) est identique à celui indiqué par de Schulten (*loc. cit.*).

Le volume moléculaire observé pour la darapskite (111,6) est peu éloigné de la somme des volumes moléculaires du sulfate, du nitrate de sodium et de l'eau solide (110,5).

---

## CHAPITRE VII

### LE SYSTÈME QUATERNAIRE : EAU, NITRATE DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM, SULFATE DE SODIUM

#### 1. — Les surfaces isothermes.

*Mode de représentation graphique.* — La composition d'une solution trisaline est exprimée, dans tout ce travail, en indiquant les masses de chaque sel dissoutes dans 100 g. d'eau. A une solution quelconque renfermant 100 g. d'eau,  $x$  g. de chlorure,  $y$  g. de sulfate,  $z$  g. de nitrate de sodium, on peut faire correspondre un point dont les coordonnées sont  $x, y, z$ , par rapport à trois axes rectangulaires. Les points représentant les solutions saturées à une même température déterminent une surface polyédrique à nappes gauches; le nombre des nappes est le même que celui des phases solides prenant part aux équilibres à la température considérée. Cette *surface isotherme* s'appuie contre les faces du trièdre de référence suivant les lignes isothermes des trois systèmes ternaires. Les nappes correspondent aux solutions saturées d'un seul solide; les lignes d'intersection des nappes, aux solutions saturées de deux solides. Les points communs à trois lignes représentent les solutions saturées de trois solides; ce sont des solutions constantes.

Dans le cas où les seules phases solides sont les sels simples anhydres, la surface isotherme est formée de trois nappes et il n'existe qu'une solution trisaline constante. Cette solution est saturée des trois sels simples. Les surfaces isothermes relatives aux différentes températures sont toutes analogues; elles ne diffèrent que par leurs dimensions.

Les phénomènes se compliquent en présence d'un sel hydraté, ou d'un sel double. L'aspect de la surface dépend de la température et les équilibres comportent plusieurs solutions saturées de trois solides. Suivant la nature de ces solides, on peut distinguer plusieurs séries de solutions constantes qui s'étendent sur des intervalles de température différents. Les surfaces isothermes peuvent être classées en divers types d'après le nombre des nappes et leurs contacts mutuels. Le passage d'un type au type suivant se fait à une température déterminée correspondant à un aspect particulier de la surface.

Le meilleur moyen de représenter une surface isotherme est de la projeter orthogonalement sur un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie du trièdre de référence. Des longueurs égales prises sur les trois axes se projettent suivant trois longueurs égales sur trois droites issues de l'origine et faisant entre elles des angles égaux ; la projection est donc isométrique.

Tous les types de surfaces isothermes qui se présentent dans le système considéré sont représentés de cette façon ; les cas particuliers ont été laissés de côté afin de réduire le nombre des figures.

Nous n'avons préparé que des solutions saturées de deux ou trois solides ; les points expérimentaux déterminent donc les arêtes et les sommets des surfaces isothermes.

Les mélanges mis en expérience sont formés de solution constante bisaline et d'un excès convenable des deux sels dont cette solution est saturée ; le troisième sel est ajouté en quantité connue, après avoir été porté à la température choisie. Pour chaque solution saturée de trois solides, on met toujours en œuvre deux ou trois mélanges différents ; les solutions obtenues doivent avoir des compositions identiques.

La marche des expériences est suivie, d'une façon systématique, à l'aide du microscope polarisant ; on vérifie toujours, avant d'effectuer un prélèvement de solution pour l'analyse, la nature des phases solides.

Les phénomènes d'équilibre étant, dans l'ensemble, assez compliqués, nous décrivons d'abord ceux qui se rapportent aux températures élevées où ils sont aussi simples que possible.

Toutes les surfaces isothermes représentées sont supposées transparentes.

*Températures supérieures à  $74^{\circ}$ .*

*Surface isotherme de  $100^{\circ}$ .* — Cette surface (fig. 26) est

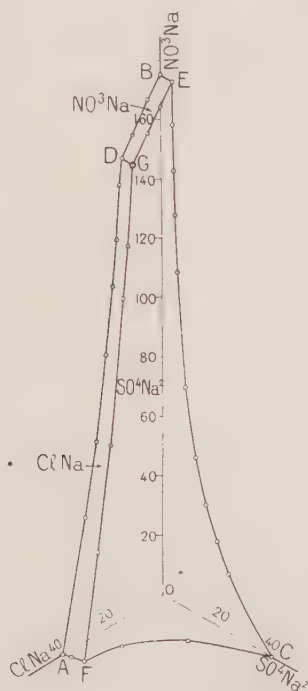


Fig. 26. — Surface isotherme de  $100^{\circ}$ .

formée de trois nappes correspondant respectivement au chlorure (ADGF), au nitrate (DBEG) et au sulfate (ECFG) anhydres. Ces nappes se coupent deux à deux suivant trois lignes;

un point quelconque de ces lignes représente une solution saturée de deux sels : chlorure et nitrate (DG), nitrate et sulfate (EG), sulfate et chlorure (FG). Le point G, commun aux trois lignes, correspond à la solution saturée de chlorure, de nitrate et de sulfate.

La solution G est obtenue en agitant, jusqu'à saturation, un mélange d'eau et des trois sels en gros excès. Pour préparer les solutions saturées de deux sels, on met en œuvre des mélanges de ces sels en excès et d'eau ; le troisième sel est ajouté en quantité croissante d'un mélange à un autre ; les points correspondant aux solutions obtenues déterminent les lignes DG, EG, FG. On aboutit à trois solutions identiques si le sel ajouté est en excès ; ce sont trois nouveaux échantillons de la solution constante G.

*Solution constante G.*

|               | Composition centésimale |                    |      |                                 | Densité |
|---------------|-------------------------|--------------------|------|---------------------------------|---------|
|               | H <sup>2</sup> O        | NO <sup>3</sup> Na | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |         |
| Chemin DG . . | 36,6                    | 56,5               | 5,41 | 1,49                            | 1,510   |
| Chemin EG . . | 36,6                    | 56,4               | 5,46 | 1,54                            | 1,511   |
| Chemin FG . . | 36,5                    | 56,4               | 5,47 | 1,63                            | 1,510   |

La solubilité du sulfate (eau pure 42 g. 3 pour 100 g. d'eau), qui est fortement abaissée par saturation en chlorure (6 g. 5) et surtout en nitrate (4 g. 4), ne subit plus qu'une faible diminution dans la solution saturée du troisième sel (4 g. 06).

La surface isotherme partage le trièdre de référence en deux régions ; l'une, située par rapport à cette surface du même côté que l'origine correspond tout entière aux solutions non saturées ; l'autre correspond aux systèmes polyphasés (une, deux ou trois phases solides).

*Températures supérieures à 100°.* — Il n'intervient pas de nouvelle phase solide lorsque la température s'élève au-dessus de 100°. La composition de la solution saturée des trois

sels simples a été déterminée à 111°2 et à 119°8. Cette solution bout à 121°7 sous la pression atmosphérique normale ; elle a alors pour composition centésimale :

H<sup>2</sup>O 31,2 ; NO<sup>3</sup>Na 62,7 ; ClNa 4,43 ; SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> 1,65.

La concentration pour 100 g. d'eau du nitrate dans la solution G croît rapidement avec la température ; celle du sulfate s'élève légèrement ; la concentration du chlorure diminue lentement.

A partir de 100°, le domaine des solutions non saturées est limité par la nappe d'ébullition. Cette nappe, réduite à un point — le sommet du trièdre — à 100° s'étend en s'appuyant contre les faces du trièdre suivant les lignes d'ébullition des systèmes ternaires. Elle a d'abord la forme d'un triangle curviligne qui ne présente aucun point de contact avec la surface isotherme, puis elle limite successivement la nappe du sulfate, celle du chlorure et enfin celle du nitrate à partir de 102°7, 108°8 et 120°1 (températures d'ébullition respectives, sous la pression atmosphérique normale, des solutions monosalines saturées de sulfate, de chlorure ou de nitrate de sodium, pp. 19, 18 et 16). La portion de surface isotherme susceptible d'existence devient de plus en plus petite, à mesure que la température se rapproche de 121°7 où elle est réduite au point G.

A toute température comprise entre 100° et 74°, comme au-dessus de 100°, il existe une solution saturée des trois sels simples ; la composition de cette solution a été déterminée à 91°, 83° et 75° ; sa concentration en nitrate diminue rapidement avec la température (pour 100 g. d'eau : 154 g.4 à 100°, 116 g.5 à 75°), celle du chlorure s'élève lentement (14,8 à 100°, 17,2 à 75°), la concentration du sulfate reste à peu près stationnaire.

La surface isotherme, dans cet intervalle de température, est analogue à celle de 100° ; elle est de moins en moins étendue le long de l'axe des concentrations en nitrate. Cette surface a été déterminée pour 75°.

## 2. Intervalle $74^{\circ}$ - $68^{\circ}5$ .

On sait que l'isotherme du système ternaire  $\text{H}^2\text{O} - \text{NO}^3\text{Na} - \text{SO}^4\text{Na}^2$  comprend une troisième branche, correspondant à la darapskite, dès que la température s'abaisse au-dessous de  $74^{\circ}$  (p. 48). Sur cette branche s'appuie une nouvelle nappe de la surface isotherme, dont les points représentent les solutions trisalines saturées de darapskite.

Entre  $74^{\circ}$  et  $68^{\circ}5$ , la surface isotherme est du type représenté dans la figure 27 (température  $71^{\circ}5$ , seule la partie utile est figurée).

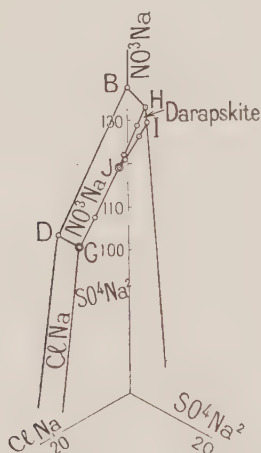


Fig. 27. — Surface isotherme de  $71^{\circ}5$ .

On voit qu'il existe deux solutions saturées de trois solides : la solution G (sels simples) et une nouvelle solution, J, saturée de nitrate, darapskite, sulfate anhydre. La nappe du nitrate et celle du sulfate sont encore en contact (ligne JG), mais au delà du point J, ces deux nappes sont séparées par celle de la darapskite (HJI). La ligne JG diminue de longueur à mesure que la température s'abaisse.

Le point J a été déterminé par extrapolation. On mettait en œuvre des mélanges d'eau, de nitrate et de sulfate anhy-

dre devant donner, après établissement de l'équilibre, la solution I avec excès de sulfate ou la solution H ; en ajoutant à ces mélanges du chlorure, en petites quantités, on obtenait des solutions saturées de sulfate et de darapskite ou de darapskite et de nitrate. Les points figuratifs de ces solutions déterminent les lignes IJ et HJ. En portant selon deux axes rectangulaires la concentration en chlorure et la concentration en nitrate ou en sulfate, concentrations centésimales, on obtient deux droites dont le point de rencontre est le point J. Par addition d'un excès de chlorure aux mélanges considérés, on aboutit à des solutions identiques dont la composition correspond au point J.

Les points J et G sont confondus à 68°5. A cette température seulement, une solution peut être en équilibre avec les quatre phases solides suivantes :



Cette solution a pour composition centésimale :



Les données relatives à cet équilibre, invariant sous la pression atmosphérique, ont été déterminées par extrapolation (p. 123). Nous avons vérifié que la solution correspondante (point K) garde une composition invariable quand on l'agite, à 68°5, avec du nitrate, du chlorure, du sulfate anhydre de sodium ou de la darapskite.

*Remarque.* — La darapskite ne peut pas se former aux températures supérieures à 68°5 dans les solutions saturées de chlorure de sodium, puisque le domaine de ce sel double et celui du chlorure ne sont pas en contact.

La température supérieure limite d'existence de la darapskite comme phase solide s'abaisse donc de 74° à 68°5 en présence de chlorure de sodium solide.

Ce fait présente une importance spéciale dans la question du nitrate chilien puisque, pendant la lixiviation des mine-

rais, les solutions sont, généralement, saturées de sel marin ; or si la darapskite existe comme phase solide il y a possibilité de perte en nitrate.

### 3. Intervalle $68^{\circ}5-32^{\circ}4$ .

Lorsque la température s'abaisse au-dessous de  $68^{\circ}5$ , le domaine de la darapskite vient couper celui du chlorure

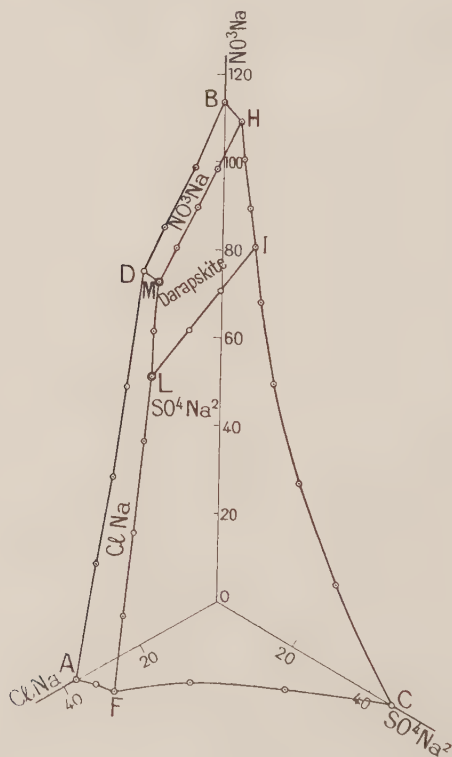


Fig. 28. — Surface isotherme de  $50^{\circ}$ .

selon une ligne. A toutes les températures comprises entre  $68^{\circ}5$  et  $32^{\circ}4$ , la surface isotherme est analogue à celle de la figure 28 (température  $50^{\circ}$ ).

On voit que le domaine du sulfate est séparé entièrement de celui du nitrate par la nappe de la darapskite. Par suite, le nitrate et le sulfate ne peuvent plus coexister comme phases solides. Il existe, par contre, un nouveau groupe de solutions saturées de deux solides : chlorure et darapskite (ligne LM).

Les équilibres comportent, comme aux températures comprises entre  $74^{\circ}$  et  $68^{\circ}5$ , deux solutions constantes quaternaires, mais ces solutions appartiennent à des séries différentes des précédentes ; la solution M est saturée de nitrate, chlorure et darapskite ; la solution L, de chlorure, sulfate et darapskite.

Il n'existe plus de solution saturée des trois sels simples.

On obtient la solution M en ajoutant du sulfate anhydre à une solution en équilibre avec un excès de nitrate et de chlorure ; le sulfate se dissout et la solution prend la composition correspondant au point M ; à partir de ce moment, l'excès de sulfate donne de la darapskite, tandis que la masse de nitrate solide diminue. Si le sulfate a été ajouté en quantité suffisante, la solution finit par ne plus être saturée de nitrate ; son point figuratif se déplace sur la ligne ML, de M vers L, à mesure que la solution s'appauvrit en nitrate.

Une solution saturée de nitrate et de darapskite (point H) reste saturée par addition de chlorure de sodium ; son point figuratif vient se placer sur la ligne HM ; si le chlorure est ajouté en excès, on obtient un deuxième échantillon de la solution M.

En ajoutant du chlorure de sodium à la solution saturée de darapskite et de sulfate qui ne contient pas de chlorure (point I), on obtient, en présence d'un excès suffisant de sulfate, sinon la solution cesse d'être saturée de ce sel, une solution dont le point figuratif est situé sur la ligne IL ; point L si le chlorure est en excès.

La solution F, qui est saturée de chlorure et de sulfate anhydres, reste saturée par addition de nitrate ; son point

figuratif se déplace sur la ligne FL à mesure qu'elle s'enrichit en nitrate : quand ce point est arrivé en L, l'excès de nitrate forme de la darapskite, en même temps la masse du sulfate solide diminue. Si le nitrate est en quantité suffisante, le sulfate disparaît comme phase solide ; la solution dissout à nouveau du nitrate et son point figuratif se déplace de L vers M, en suivant la ligne LM. On obtient, finalement, un nouvel échantillon de la solution M.

Nous avons préparé ces trois échantillons des solutions constantes M et L ; leurs compositions sont bien identiques, aux erreurs expérimentales près, ainsi qu'on peut le voir ci-dessous :

| Chemins | H <sup>2</sup> O | Solution M<br>Composition centés. |      |                                 | Densité |
|---------|------------------|-----------------------------------|------|---------------------------------|---------|
|         |                  | NO <sup>3</sup> Na                | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |         |
| DM      | 48,2             | 40,4                              | 9,78 | 1,59                            | 1,418   |
| HM      | 48,2             | 40,4                              | 9,74 | 1,61                            | 1,419   |
| FLM     | 48,0             | 40,7                              | 9,69 | 1,62                            | 1,418   |

| Chemins | H <sup>2</sup> O | Solution L<br>Composition centés. |      |                                 | Densité |
|---------|------------------|-----------------------------------|------|---------------------------------|---------|
|         |                  | NO <sup>3</sup> Na                | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |         |
| FL      | 52,1             | 33,6                              | 11,8 | 2,40                            | 1,381   |
| IL      | 52,2             | 33,6                              | 11,8 | 2,41                            | 1,381   |
| DLM     | 52,1             | 33,8                              | 11,7 | 2,37                            | 1,380   |

La composition de la solution M et celle de la solution L ont été déterminées, comme à 50°, aux températures de 60°, 42°5, 35°.

La nappe de la darapskite s'étend à mesure que la température s'abaisse.

A 32°4, le point C de la surface isotherme est remplacé par le point *f* relatif à la solution, ne renfermant que du sulfate, qui est en équilibre avec le sel anhydre et son décahydrate (point de transition du sulfate de sodium).

4. Intervalle  $32^04-24^03$ .

Lorsque la température s'abaisse au-dessous de 32°/4, il apparaît sur la surface isotherme une nouvelle nappe, correspondant au sel de Glauber; cette nappe s'épanouit à partir du point O (solubilité du sel de Glauber dans l'eau pure) aux dépens de la nappe du sulfate anhydre.

Aux températures comprises entre 3204 et 2403, la surface

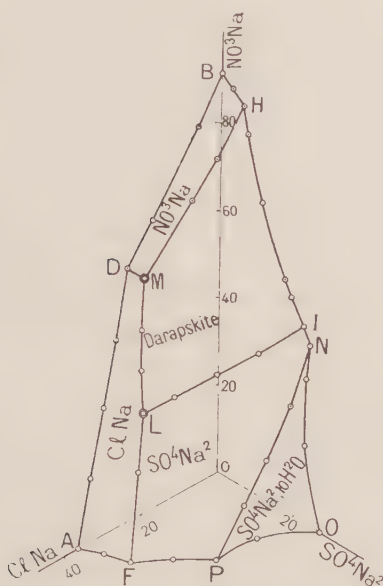


Fig. 29. — Surface isotherme de 25°.

isotherme est analogue à celle de la figure 29 qui se rapporte à la température de 25°.

Le triangle curviligne gauche OPN est la nappe du sel de Glauber. Le point P correspond à la solution ne renfermant pas de nitrate qui est en équilibre avec les deux sulfates; le point N, la solution ne renfermant pas de chlorure qui est en

équilibre avec les mêmes phases solides. Les points de la ligne PN figurent les solutions renfermant du nitrate, du chlorure et du sulfate saturées des deux sulfates.

Les solutions trisalines saturées de ces deux sels, dont les points figuratifs sont voisins du point P, ont été préparées en partant de la solution constante P avec gros excès de sel de Glauber. Par addition de nitrate de sodium, une partie du sel de Glauber se déshydrate. Il en est de même par addition de chlorure en petite quantité, à la solution N avec gros excès de sel de Glauber; on obtient une solution dont le point figuratif, situé sur la ligne PN, est plus rapproché du point N que du point P. Dans les deux cas, la solution cesse d'être saturée de sel de Glauber si le troisième sel (nitrate ou chlorure) est ajouté en quantité suffisante.

Les autres nappes de la surface isotherme et leurs dispositions mutuelles sont les mêmes que dans la figure précédente; les expériences effectuées pour déterminer les points marqués ont été conduites comme il a été indiqué dans le paragraphe correspondant, en particulier pour les points M et L.

La nappe de la darapskite continue de s'accroître à mesure que la température s'abaisse, les points M et L ont été déterminés à 30°; il en est de même de celle du sel de Glauber; corrélativement, les points P et F se rapprochent l'un de l'autre, ainsi que les points N et I. Ces derniers se confondent à 24°3 en un point *p* qui représente l'équilibre d'une solution bisaline avec les trois solides: sulfate anhydre, sel de Glauber, darapskite (point de transition du sulfate en présence de nitrate de sodium, p. 49).

##### 5. Intervalle 24°3-17°9.

Dans cet intervalle de température, la surface isotherme est du type représenté par la figure 30 qui correspond à la température de 20°.

Le contact entre la nappe du sel de Glauber et celle de la



La solution constante bisaline Q, en présence d'un excès de sel de Glauber, est additionnée de chlorure; à mesure que ce sel se dissout, la solution s'appauvrit en nitrate et de la darapskite cristallise tandis que l'excès de sel de Glauber diminue; son point figuratif s'éloigne du point Q, en suivant la ligne QR, il vient en R si le chlorure est ajouté en quantité suffisante. Avec un excès de chlorure, le sel de Glauber finit par disparaître et le point figuratif de la solution vient se fixer en L, après avoir décrit la ligne RL.

La composition de la solution R a été déterminée de la même façon à la température de 21°7.

A mesure que la température s'abaisse, les points P et F se rapprochent l'un de l'autre; ils deviennent confondus à 17°9 en un point *l* qui représente l'équilibre d'une solution, ne renfermant que du chlorure et du sulfate de sodium, avec les trois solides: sulfate anhydre, sel de Glauber, chlorure (point de transition du sulfate en présence de chlorure de sodium, p. 38).

#### 6. *Equilibres de 17°9 à 16°.*

Aux températures comprises entre 17°9 et 16°, la surface isotherme est analogue à celle de la figure 31 qui se rapporte à la température de 17°5.

Cette surface diffère de la précédente par la disposition mutuelle de la nappe du chlorure et de la nappe du sel de Glauber; ces nappes sont en contact selon la ligne ST, les deux sels correspondant peuvent donc coexister comme phases solides. Le domaine du sulfate anhydre est la facette triangulaire TRL; ce sel ne pouvant plus subsister à l'état solide en présence de solutions ne renfermant que du sulfate et du nitrate ou du sulfate et du chlorure de sodium, la facette TRL n'a aucun point commun avec les faces du trièdre de référence.

On voit qu'il intervient, en plus des solutions M, L, R, une nouvelle solution constante trisaline; cette solution cor-



d'être saturée de sel de Glauber et de chlorure, dans ce cas, l'expérience conduit à un point de la ligne LR <sup>(1)</sup>.

*Point de transition du sulfate de sodium en présence de nitrate et de chlorure de sodium.* — Le domaine du sulfate anhydre, qui se rétrécit très rapidement à mesure que la température s'abaisse, est réduit à un point (U) à 16°. A cette température seulement, une solution peut être en équilibre avec les quatre phases solides suivantes :



la solution a pour composition centésimale :



Au-dessous de 16°, le sulfate de sodium ne peut plus exister à l'état anhydre en présence de solutions ne renfermant que du sulfate, du nitrate et du chlorure de sodium ; sa température de transition s'abaisse donc de 32°4 à 16° en présence de nitrate et de chlorure de sodium.

Les données relatives à cet équilibre, qui est invariantsous la pression atmosphérique, ont été déterminées par analyse thermique et par extrapolation (p. 123). Les résultats fournis par ces deux méthodes sont concordants.

#### 7. *Equilibres de 16° à 13°.*

Dès que la température s'abaisse au-dessous de 16°, la surface isotherme se simplifie ; entre 16° et 13°, cette surface est analogue à celle représentée par la figure 32 (température 15°).

On voit qu'il existe seulement deux solutions saturées de trois sels ; la solution correspondant au point V appartient à une nouvelle série de solutions trisalines constantes, les trois

---

<sup>(1)</sup> Le sulfate anhydre qui s'est formé dans ces solutions était toujours très beau.

sels dont cette solution est saturée sont : le chlorure, le sel de Glauber et la darapskite.

On peut préparer un premier échantillon de la solution V en ajoutant du nitrate de sodium à un mélange de solution S, de chlorure de sodium et de sel de Glauber ; à mesure que le nitrate se dissout, le point figuratif de la solution se déplace sur la ligne SV en se rapprochant du point V ; quand il

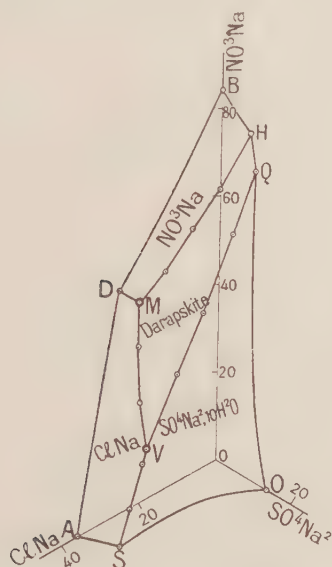


Fig. 32. — Surface isotherme de 15°.

est arrivé en V, de la darapskite cristallise. Si l'excès de sel de Glauber est insuffisant, la solution prend une composition dont le point figuratif est situé sur la ligne VM.

Les solutions correspondant aux points de la ligne QV sont obtenues par addition de chlorure à des mélanges de solutions Q et de sel de Glauber en gros excès ; de la darapskite se dépose à mesure que la solution s'enrichit en chlorure. On peut obtenir un nouvel échantillon de la solution V, mais

généralement l'excès de sel de Glauber est insuffisant et la solution n'est plus saturée que de darapskite. Par addition d'un excès de sulfate anhydre à un mélange de solution D, de nitrate et de chlorure de sodium, on finit par obtenir un troisième échantillon de la solution V; à mesure que le sulfate se dissout, le point figuratif de la solution décrit le chemin DMV.

Lorsque la température s'abaisse, les points H et Q se rapprochent l'un de l'autre; il en est de même des points M et V.

On sait que les points H et Q sont confondus en un point  $q$  à la température de  $13^0$  (p. 53); ce point représente l'équilibre d'une solution ne renfermant que du nitrate et du sulfate de sodium avec les trois sels: nitrate, darapskite, sel de Glauber.

La surface isotherme relative à cette température a été déterminée, elle n'est pas représentée car elle ne diffère de la précédente que par la forme de la nappe de la darapskite; cette nappe est devenue triangulaire et n'a plus qu'un point de contact — le point  $q$  — avec le plan  $\text{SO}^4\text{Na}^2 - 0 - \text{NO}^3\text{Na}$ .

La solution  $q$  additionnée de chlorure de sodium, en présence de nitrate et de sel de Glauber, conduit à la solution M (phases solides:  $\text{NO}^3\text{Na}$ ,  $\text{ClNa}$ , Darapskite) ou à la solution V, suivant que l'excès de sels est pauvre en sel de Glauber ou pauvre en nitrate.

#### 8. Intervalle $13^0-7^02$ .

Aux températures comprises entre  $13^0$  et  $7^02$ , la surface isotherme est analogue à celle représentée par la figure 33, qui se rapporte à  $10^02$ .

Les phases solides qui interviennent sont les mêmes que dans le cas précédent, mais le domaine du nitrate et le domaine du sel de Glauber ne sont plus séparés entièrement par celui de la darapskite; ils sont en contact selon la ligne

WX. Au-dessous de  $13^{\circ}$ , le nitrate et le sel de Glauber peuvent donc coexister à l'état solide en présence de solutions trisalines.

La nappe de la darapskite est une facette triangulaire, elle n'a plus de point commun avec le plan  $\text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{o} - \text{NO}^3\text{Na}$ .

En plus des solutions M et V, il intervient une troisième solution saturée de trois sels (point X) ; cette solution appar-

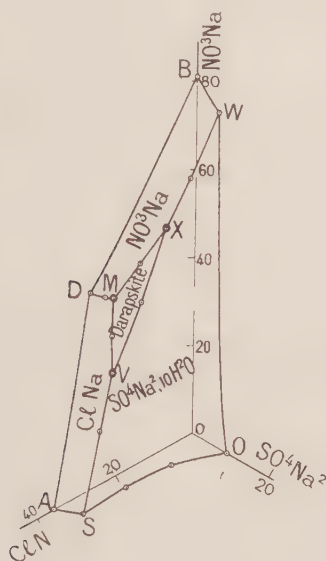


Fig. 33. — Surface isotherme de  $10^{\circ}2$ .

tient à une nouvelle série dont les phases solides à saturation sont : nitrate, darapskite, sel de Glauber.

Pour préparer les solutions correspondant aux points situés sur les lignes WX, XM, XV, nous avons mis en œuvre des mélanges, en proportions convenables, de solution W, de nitrate et de sel de Glauber.

Si les deux sels sont en excès, la solution reste saturée

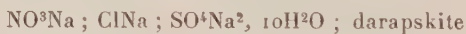
par addition de chlorure (ligne WX); dès que sa composition correspond au point X, elle devient saturée d'un troisième sel : la darapskite. On observe, généralement dans cette région de température, un retard à la formation du sel double; il faut alors amorcer la cristallisation.

Si, des deux sels qui sont baignés par la solution W, seul le nitrate est en excès, l'addition de chlorure en quantité suffisante entraîne la disparition du sel de Glauber et la solution obtenue correspond à un point de la ligne XM.

Dans le cas contraire, où le sel de Glauber est seul en excès, on aboutit à une solution dont le point figuratif est situé sur la ligne XV.

On peut donc en partant de mélanges, en proportions convenables, de nitrate, de sel de Glauber et de solution W obtenir les trois solutions constantes X, M ou V, par addition de chlorure de sodium.

*Température inférieure limite d'existence de la darapskite comme phase solide.* — La nappe de la darapskite est de plus en plus petite à mesure que la température s'abaisse; les trois points X, M, V sont confondus en un point Y à 7°2. A cette température seulement, une solution peut être en équilibre avec les quatre phases solides :



cette solution a pour composition centésimale :



Les données relatives à cet équilibre, qui est invariant sous la pression atmosphérique, ont été déterminées par extrapolation (p. 123); l'analyse thermique ne nous a pas fourni de résultat net.

Aux températures inférieures à 7°2, la darapskite ne peut pas subsister à l'état solide en présence de solutions ne renfermant que du nitrate, du chlorure et du sulfate de sodium ;

sa température inférieure limite d'existence comme phase solide, qui est  $13^{\circ}$  (p. 53) en présence de solutions ne renfermant que du nitrate et du sulfate de sodium, s'abaisse donc de  $5.8$  si la solution est saturée de chlorure de sodium.

9. *Intervalle  $7.2 - + 0.2$ .*

Dès que la température s'abaisse au-dessous de  $7.2$ , la surface isotherme redevient aussi simple que possible; pour la température de  $6.5$ , elle est représentée par la figure 34. Les trois nappes correspondent respectivement au nitrate, au chlorure de sodium anhydre, au sel de Glauber. Ces nappes se coupent deux à deux suivant trois courbes relatives aux solutions saturées de deux sels; les courbes passent par un même point, Z, correspondant à la solution saturée des trois sels. Il existe donc, comme aux températures supérieures à  $7.4$ , une solution saturée des trois sels simples, mais ici le sulfate est sous forme de décahydrate.

La solution Z est obtenue en agitant un mélange d'eau et des trois sels en excès. En partant de mélanges de solution constante ternaire (D, W, S) et de deux sels (chlorure et nitrate, nitrate et sel de Glauber, sel de Glauber et chlorure) on obtient par addition du troisième sel des solutions dont les points figuratifs déterminent les lignes DZ, WZ, SZ. Si le troisième sel est en excès, on aboutit à trois nouveaux échantillons de la solution Z.

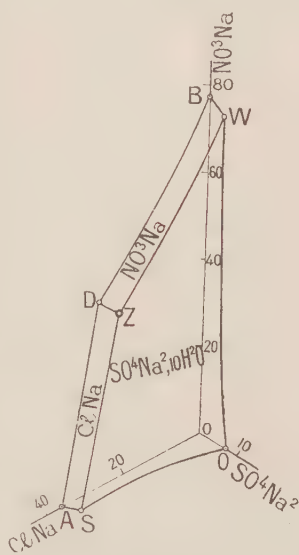


Fig. 34.  
Surface isotherme de  $6.5$ .

La surface isotherme reste du même type jusqu'à  $+ 0.2$ ,

température de transition du chlorure de sodium (p. 18); à  $+ 0^{\circ}2$ , le point A est remplacé par le point *d* correspondant à la solution, ne renfermant que du chlorure, en équilibre avec le chlorure anhydre et son dihydrate.

10. *Intervalle*  $+ 0^{\circ}2 - + 0^{\circ}1$ .

Dans ce faible intervalle de température, la surface isotherme présente une nappe de plus que la surface précédente; cette nappe, qui a la forme d'une petite facette triangulaire, correspond au chlorure dihydraté. La partie utile

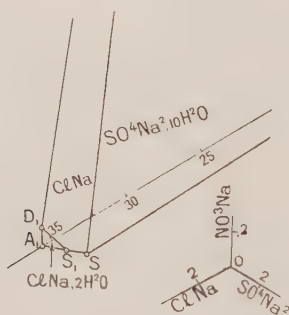


Fig. 35.

de la surface est représentée à grande échelle dans la figure 35. Les points de la ligne  $D_1S_1$  sont relatifs aux solutions renfermant les trois sels qui sont en équilibre avec les deux chlorures (interpolation).

Le point  $S_1$  est confondu avec le point S à  $+ 0^{\circ}1$ , température de transition du chlorure en présence de sulfate de sodium (p. 38).

11. *Intervalle*  $+ 0^{\circ}1 - 0^{\circ}0$ .

Dès que la température s'abaisse au-dessous de  $0^{\circ}1$ , la nappe du chlorure dihydraté vient couper la nappe du sel de Glauber suivant une ligne et les équilibres comportent une

deuxième solution saturée de trois sels : les deux chlorures et le sel de Glauber.

La surface isotherme pour  $0^{\circ}$  a été déterminée ; le sommet du trièdre représente le système : eau pure-glace.

## 12. *Equilibres de $0^{\circ}$ à $-1^{\circ}2$ .*

Aux températures inférieures à  $0^{\circ}$ , la surface isotherme comprend une nappe relative à la glace ; cette nappe s'épa nouit à partir du sommet du trièdre, à mesure que la température s'abaisse, en s'appuyant sur les faces de ce trièdre selon les lignes de glace des systèmes ternaires. Toutes les solutions dont la température de congélation commençante est la température considérée ont leur point figuratif situé sur cette nappe.

Entre  $0^{\circ}$  et  $-1^{\circ}2$ , la surface isotherme est analogue à celle que représente la figure 36 (température  $-1^{\circ}$ ). Elle est formée de cinq nappes correspondant aux cinq phases solides possibles :

$\text{ClNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $A_1D_1Z_1S_2$ ),  $\text{ClNa}(D_1DZZ_1)$ ,  $\text{NO}^3\text{Na}(\text{DBWZ})$ ,  $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{WZZ}_1S_2\text{O})$  glace ( $a_1b_1c_1$ ).

On voit que la nappe de la glace n'a aucun point commun avec les autres nappes, par suite, la glace ne peut pas coexister avec une autre phase solide.

Il existe encore deux solutions saturées de trois sels ; ces solutions constantes appartiennent aux mêmes séries que dans l'intervalle de température précédent.

Les trois sommets du triangle curviligne relatif à la glace

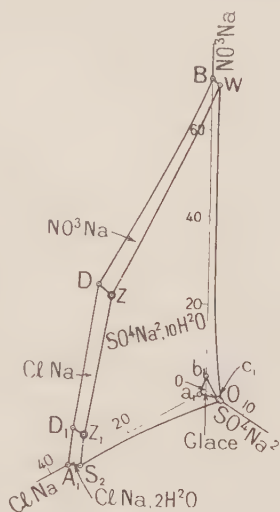


Fig. 36.  
Surface isotherme de  $-1^{\circ}$ .

s'éloignent du point  $o$  à mesure que la température baisse en se déplaçant sur les axes; le point  $c_1$  est confondu avec le point  $O$  à  $-1^{\circ}2$ , température d'eutexie du sulfate de sodium (p. 19).

13. *Intervalle* —  $1^{\circ}2$  —  $5^{\circ}85$ .

La surface isotherme dans cet intervalle de température est analogue à celle de la figure 37 (température  $-4^{\circ}$ ).

On voit que la nappe de la glace est en contact avec celle

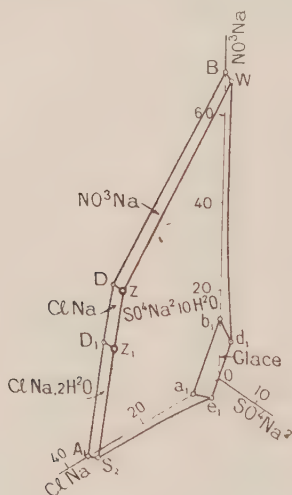


Fig. 37. — Surface isotherme de  $-4^{\circ}$ .

du sel de Glauber selon la ligne  $d_1e_1$ ; un point quelconque de cette ligne correspond à une solution en équilibre avec la glace et le sel de Glauber; la longueur de cette ligne croît lorsque la température s'abaisse.

Les autres nappes sont disposées de la même façon que dans le cas précédent. La nappe du chlorure dihydraté s'est accrue aux dépens de celle du sel anhydre.

Le point  $D_1$  est confondu avec le point  $D$  à  $-5^{\circ}85$ , température de transition du chlorure de sodium en présence de nitrate (p. 25).

14. *Equilibres de*  $-5^{\circ}85$  à  $-6^{\circ}$ .

*Point de transition du sel marin en présence de nitrate et de sulfate de sodium.* — Le point de transition du chlorure dans le système quaternaire est très voisin du point de transition en présence de nitrate seulement.

Nous avons déterminé ce point par analyse thermique et par extrapolation (p. 123) les deux méthodes ont fourni des résultats pratiquement identiques.

La température est  $-6^{\circ}$ ; à cette température seulement, une solution peut être en équilibre avec les quatre phases solides suivantes :



elle a pour composition centésimale :



Cet équilibre est invariant sous la pression atmosphérique.

Aux températures inférieures à  $-6^{\circ}$ , le chlorure de

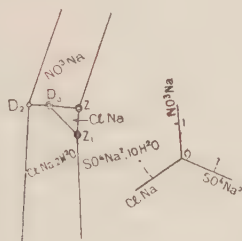


Fig. 38.

sodium ne peut plus subsister à l'état anhydre comme phase solide.

Entre  $-5^{\circ}85$  et  $-6^{\circ}$ , le domaine du chlorure anhydre est réduit à une petite facette triangulaire  $D_3ZZ_1$  (fig. 38, seule la partie utile de la surface isotherme qui est dessinée à grande échelle est représentée). Les trois sommets de cette

facette correspondent à trois solutions saturées de trois sels ; la solution  $D_3$  appartient à une nouvelle série, phases solides : nitrate, chlorure anhydre, chlorure dihydraté ; cette série s'étend sur un intervalle de température très petit (de  $-5.85$  à  $-6^\circ$ ).

Les points  $D_3$ ,  $Z$ ,  $Z_1$  sont confondus en un même point  $Y_4$  à  $-6^\circ$ .

#### 15. Intervalle $-6^\circ - 18.2^\circ$ .

Dès que la température s'abaisse au-dessous de  $-6^\circ$ , la

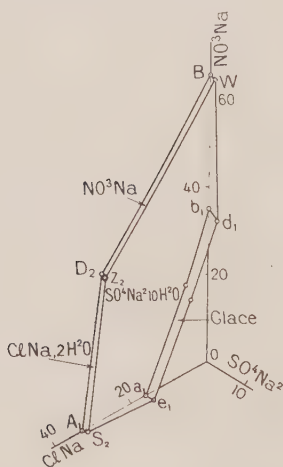


Fig. 39.

Surface isotherme de  $-10.6$ .

surface isotherme est analogue à celle représentée par la figure 39 qui se rapporte à la température de  $-10.6$ . Cette surface est formée de quatre nappes correspondant aux trois sels et à la glace ; il existe une seule solution saturée de trois solides (point  $Z_2$ ) qui sont : nitrate, sel de Glauber, chlorure dihydraté.

Le quadrilatère curviligne  $a_1b_1d_1e_1$ , qui est relatif à la glace, s'étend lorsque la température baisse ; en même temps, les points  $b_1$  et  $B$  se rapprochent l'un de l'autre. Ces points sont confondus à  $-17.7$  en un point  $c$  (température d'eutexie du nitrate de sodium, p. 17).

#### 16. Equilibres entre $-17.7$ et $-17.8$ .

A partir de  $-17.7$ , la nappe de la glace coupe la nappe du nitrate ; la glace et le nitrate peuvent donc coexister comme phases solides.

Dans le petit intervalle de température compris entre

—  $17^{\circ}7$  et —  $17^{\circ}8$ , la surface isotherme présente l'aspect de celle représentée par la figure 40 (cette figure qui est dessinée à grande échelle ne reproduit que la partie utile de la surface).

Les points de la ligne  $f_1g_1$  représentent des solutions en équilibre avec la glace et le nitrate; la surface isotherme s'appuie sur le plan  $\text{NO}^3\text{Na} - \text{o} - \text{SO}^4\text{Na}^2$  selon le petit triangle  $g_1Wd_1$  dont les sommets sont confondus à —  $17^{\circ}8$ , température d'eutexie ternaire : eau, nitrate, sulfate de sodium (p. 54).

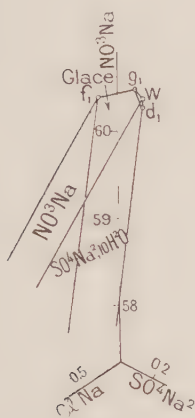


Fig. 40.

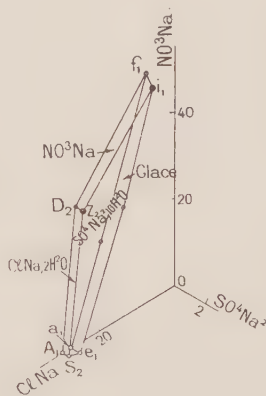


Fig. 41.

Surface isotherme de —  $20^{\circ}$ .

### 17. Intervalle — $17^{\circ}8$ — $21^{\circ}6$ .

Aux températures comprises entre —  $17^{\circ}8$  et —  $21^{\circ}6$ , la surface isotherme est du même type que celui de la figure 41 qui se rapporte à la température de —  $20^{\circ}$ .

(Pour plus de clarté, l'échelle des concentrations en sulfate a été prise beaucoup plus grande que celle des concentrations en nitrate ou en chlorure).

Cette surface ne présente plus aucun point de contact avec le plan  $\text{NO}^3\text{Na} - \text{o} - \text{SO}^4\text{Na}^2$ .

La ligne  $f_1 i_1$  est relative aux solutions en équilibre avec la glace et le nitrate et la ligne  $i_1 e_1$  aux solutions en équilibre avec la glace et le sel de Glauber; le point  $i_1$  correspond à une nouvelle série de solutions constantes trisalines, phases solides : glace, nitrate, sel de Glauber. Nous verrons (p. 121) que cette série s'étend jusqu'à  $-24^{\circ}40$ .

A  $-21^{\circ}6$ , température d'eutexie du chlorure de sodium (p. 18), les points  $a_1$  et  $A_1$  sont confondus en un point  $a$ .

18. *Equilibres entre  $-21^{\circ}6$  et  $-21^{\circ}7$ .*

La nappe de la glace coupe celle du chlorure hydraté à partir de  $-21^{\circ}6$ ; la glace et le chlorure hydraté peuvent donc coexister comme phases solides au-dessous de cette température. Entre  $-21^{\circ}6$  et  $-21^{\circ}7$ , la surface isotherme est analogue à celle de la figure 42 (la partie utile est seule figurée, grande échelle).

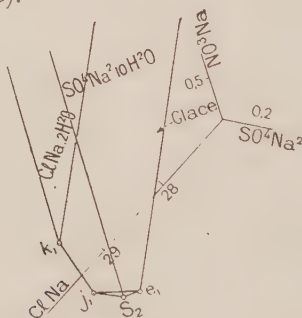


Fig. 42.

La ligne  $j_1 k_1$  est relative aux solutions en équilibre avec la glace et le chlorure hydraté. On voit que la surface s'appuie sur le plan  $\text{ClNa} - 0 - \text{SO}_4\text{Na}_2$  selon le contour triangulaire  $j_1 s_2 e_1$  dont les sommets viennent se confondre à  $-21^{\circ}7$ , température d'eutexie ternaire : eau, chlorure, sulfate de sodium (p. 38).

19. *Equilibres entre  $-21^{\circ}7$  et  $-24^{\circ}3$ .*

Dans cet intervalle de température, la surface isotherme est

du type représenté par la figure 43-1 (température  $-23^{\circ}$ ).

La surface ne s'appuie plus que contre le plan  $\text{ClNa} - \text{o} - \text{NO}^3\text{Na}$ ; le contact se fait selon le contour  $k_1\text{D}_2f_1$ . La ligne  $k_1m_1$  est relative aux solutions en équilibre avec la glace et le chlorure hydraté.

On voit qu'il existe une troisième solution en équilibre avec trois solides (point  $m_1$ ); elle appartient à une nouvelle série de solutions trisalines constantes, phases solides : glace, chlorure dihydraté, sel de Glauber.

Les points  $f_1$  et  $k_1$  sont de plus en plus voisins du point  $\text{D}_2$  à mesure que la température considérée s'éloigne de  $-21^{\circ}7$ . Ces trois points sont confondus à  $-24^{\circ}3$ , température d'eutexie ternaire eau, nitrate, chlorure de sodium (p. 27).

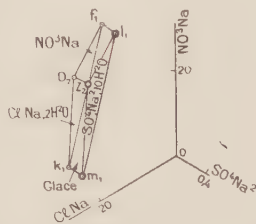


Fig. 43-1.  
Surface isotherme de  $-23^{\circ}$ .

#### 20. Point d'eutexie quaternaire.

Les courbes de réchauffement de mélanges, en proportions variables, d'eau, de nitrate, de chlorure et de sulfate de sodium n'ont présenté qu'un seul palier au-dessous de  $-6^{\circ}$ , à des températures pratiquement identiques. Il n'existe donc qu'un seul eutectique quaternaire et par suite les sels et l'eau ne forment pas de combinaison aux basses températures.

Les résultats des différentes déterminations concernant le point d'eutexie quaternaire concordent d'une manière très satisfaisante.

La température est  $-24^{\circ}4$ ; elle correspond à l'équilibre univariant (invariant sous la pression atmosphérique) d'une solution et des quatre phases solides :

Glace;  $\text{NO}^3\text{Na}$ ;  $\text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$

cette solution a pour composition centésimale :

$\text{H}^2\text{O}$  63,3;  $\text{NO}^3\text{Na}$  19,5;  $\text{ClNa}$  17,1;  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  0,08.

On peut remarquer que le point d'eutexie quaternaire est très voisin du point d'eutexie ternaire, eau, nitrate, chlorure de sodium.

Entre  $-24^{\circ}3$  et  $-24^{\circ}4$ , la surface isotherme présente un aspect très particulier; elle a la forme d'une petite pyramide

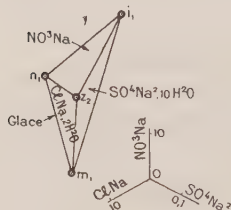


Fig. 43-II.

triangulaire qui ne présente aucun point de contact avec les faces du trièdre de référence (fig. 43-II, grande échelle). Ses quatre sommets correspondent à quatre solutions en équilibre avec trois solides : les trois sels (point  $z_2$ ); nitrate, glace et sel de Glauber (point  $i_1$ ); sel de Glauber, glace et chlorure dihydraté (point  $m_1$ );

chlorure dihydraté, glace et nitrate (point  $n_1$ ). Les compositions de ces solutions sont très voisines; elles se confondent à  $-24^{\circ}4$ .

Les surfaces isothermes de cristallisation du système quaternaire considéré peuvent donc être rapportées à dix-neuf types; elles sont formées de trois, quatre ou cinq nappes et possèdent un, deux, trois ou quatre sommets qui correspondent à des solutions en équilibre avec trois phases solides.

## II. — Diagrammes polythermiques.

Il est difficile de donner une bonne représentation d'ensemble des phénomènes d'équilibre dans ce système quaternaire. En effet, si l'on rapporte à un même trièdre de référence les différents types de surfaces isothermes, supposés transparents, la figure obtenue est inextricable car les projections de plusieurs courbes se coupent ou se superposent dans des régions communes à différents domaines. Le diagramme reste confus si l'on se borne à représenter les lignes relatives aux solutions constantes; le volume compris à l'in-

térieur du trièdre est cloisonné en sept parties inégales qui correspondent aux sept phases solides possibles. Le diagramme est encore moins clair si l'on porte suivant les trois axes les concentrations centésimales au lieu de porter les concentrations rapportées à 100 g. d'eau ; dans ce cas, toutes les surfaces isothermes se trouvent à l'intérieur d'une pyramide triangulaire régulière.

La représentation prismatique conduit à un diagramme présentant plus de clarté ; on rapporte les compositions des solutions à 100 g. d'extrait sec ; la composition d'une solution saturée à une température quelconque est mise alors sous la forme suivante :  $x$  g.  $\text{ClNa} + y$  g.  $\text{SO}^4\text{Na}^2 + [100 - (x + y)]$  g.  $\text{NO}^3\text{Na} + z$  g.  $\text{H}^2\text{O}$ . En laissant l'eau de côté, cette solution peut être représentée par un point d'un triangle équilatéral de côté égal à 100. Les équilibres concernant une même température sont donc représentés à l'aide d'un triangle équilatéral <sup>(1)</sup>. On aurait une représentation d'ensemble en utilisant un prisme droit à base triangle équilatéral couché sur une de ses faces latérales, la température étant portée selon une arête latérale. Cette représentation montre, en particulier, comment varient en fonction de la température les rapports des sels dans les solutions constantes.

### 21. Diagrammes réduits.

Nous représentons seulement les diagrammes qui donnent les variations de compositions des solutions saturées de trois phases solides en fonction de la température ; ce sont des diagrammes réduits aux équilibres bivariants (univariants sous la pression atmosphérique) (fig. 44, 45, 46).

Les températures sont portées en abscisses et les concentrations rapportées à 100 g. d'eau en ordonnées (nitrate, chlorure ou sulfate) ; pour plus de clarté, l'échelle des con-

---

(1) Cette représentation est particulièrement commode pour l'étude de l'évaporation isothermique des solutions trisalines.

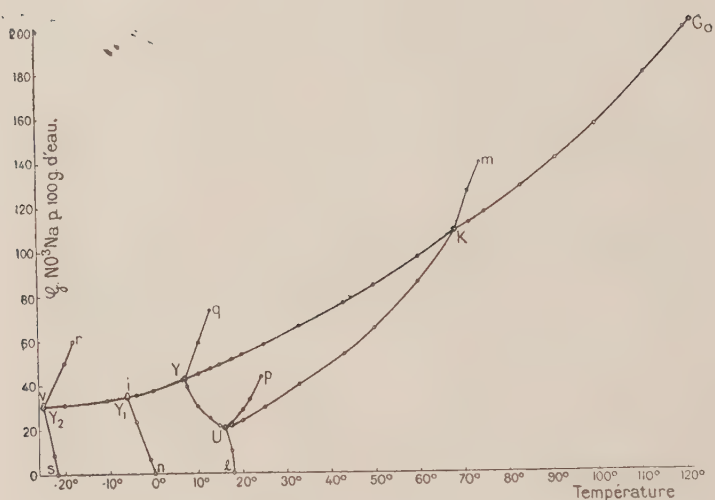


Fig. 44. — Diagramme des concentrations en *nitrate* des solutions saturées de trois ou quatre solides.

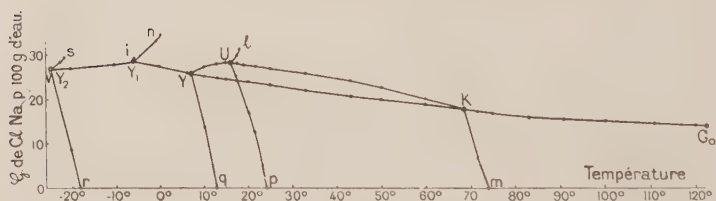


Fig. 45. — Diagramme des concentrations en *chlorure* des solutions saturées de trois ou quatre solides.

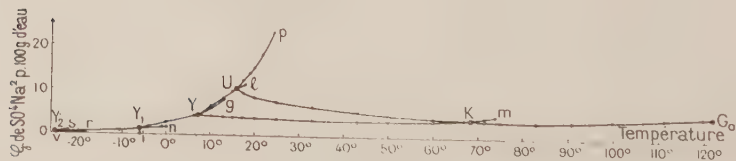


Fig. 46. — Diagramme des concentrations en *sulfate* des solutions saturées de trois ou quatre solides.

centrations en chlorure et l'échelle des concentrations en sulfate sont double de l'échelle des concentrations en nitrate.

Les points expérimentaux, qui sont entourés d'un petit cercle, déterminent quinze courbes relatives aux quinze séries de solutions saturées de trois phases solides signalées dans le paragraphe précédent. Le tableau suivant indique pour chaque série la nature des phases solides et les températures limites d'existence :

|                               |                                              |          |      |
|-------------------------------|----------------------------------------------|----------|------|
| G <sub>0</sub> K              | Nitrate, chlor. anhydre, sulf. anhydre,      | 121°7 -  | 68°5 |
| mK                            | Nitrate, darapskite, sulfate anhydre,        | 74° -    | 68°5 |
| KY                            | Nitrate, darapskite, chlorure anhydre,       | 68°5 -   | 7°2  |
| KU                            | Chl. anhydre, darapskite, sulf. anhydre,     | 68°5 -   | 16°  |
| Up                            | Darapskite, sulf. anhydre, sel de Glaub.,    | 24°3 -   | 16°  |
| Ul                            | Chl. anhyd., sulf. anhydre, sel de Glaub.,   | 17°9 -   | 16°  |
| UY                            | Chl. anhydre, darapskite, sel de Glaub.,     | 16° -    | 7°2  |
| Yq                            | Nitrate, darapskite, sel de Glauber,         | 13° -    | 7°2  |
| YY <sub>1</sub>               | Nitrate, chlor. anhydre, sel de Glauber,     | 7°2 —    | 6°   |
| nY <sub>1</sub>               | Chl. anhyd., chl. dihydraté, sel de Glaub. + | 0°1 —    | 6°   |
| iY <sub>1</sub>               | Chl. dihydraté, chl. anhydre, nitrate,       | — 5°85 — | 6°   |
| Y <sub>1</sub> Y <sub>2</sub> | Chl. dihydraté, nitrate, sel de Glauber,     | — 6° —   | 24°4 |
| rY <sub>2</sub>               | Nitrate, sel de Glauber, glace,              | — 17°8 — | 24°4 |
| sY <sub>2</sub>               | Chl. dihydraté, sel de Glauber, glace,       | — 21°7 — | 24°4 |
| vY <sub>2</sub>               | Nitrate, chlorure dihydraté, glace,          | — 24°3 — | 24°4 |

On voit que les intervalles de température correspondant à ces séries sont d'étendues très inégales ; la série dont les phases solides à saturation sont le nitrate, la darapskite et le chlorure anhydre (ligne KY) possède le plus grand domaine d'existence, 61°3 ; les séries dont les phases solides à saturation sont les deux chlorures et le nitrate ou le nitrate, le chlorure dihydraté et la glace (ligne *iY*<sub>1</sub> et *vY*<sub>2</sub>) ne s'étendent, au contraire, que sur un intervalle de température très petit, 0°1 seulement.

Les points *m*, *p*, *l*, *q*, *n*, *i*, *r*, *s* et *v* représentent les équilibres univariants des systèmes ternaires ; les lettres correspondent à celles utilisées dans les chapitres précédents ; ainsi, par exemple, le point *m* correspond à l'équilibre de la solution qui ne renferme point de chlorure avec les trois solides : nitrate, sulfate anhydre, darapskite ; cet équilibre se produit à 74° ; température supérieure limite d'existence

de la darapskite en présence de solutions ne renfermant que du nitrate et du sulfate de sodium (p. 49).

L'examen des diagrammes montre que pour certaines séries de solutions constantes la concentration d'un sel (chlorure ou sulfate surtout) n'éprouve qu'une faible variation avec la température. C'est ainsi que pour la série dont les phases solides sont les trois sels simples anhydres (ligne  $G_0K$ ) la concentration du chlorure est 14 g. 2 à  $121^{\circ}7$  et 18,2 à  $68^{\circ}5$ ; aux mêmes températures, la concentration du sulfate est respectivement 5,3 et 4,00; la concentration du nitrate, au contraire, subit une grande variation : 201 g. 2 à  $121^{\circ}7$ , 108 g. 9 à  $68^{\circ}5$ . Il en résulte que par refroidissement une solution saturée des trois sels simples anhydres cesse d'être saturée de chlorure; le dépôt salin obtenu est formé de nitrate presque pur.

Les solutions saturées de nitrate, darapskite et sulfate anhydre, qui peuvent exister de  $68^{\circ}5$  à  $7^{\circ}2$  conservent une concentration en sulfate sensiblement constante, 4,00 à  $68^{\circ}5$ , 4,7 à  $7^{\circ}2$ .

Enfin, pour la série dont les phases solides sont le chlorure dihydraté, le nitrate et le sel de Glauber (ligne  $Y_1Y_2$ ) la concentration du nitrate varie seulement de 34 g. 6 à 31,8 et celle du chlorure de 28,8 à 27,0 quand la température passe de  $-6^{\circ}$  à  $-24^{\circ}8$ , limites d'existence de cette série.

On voit qu'aux températures supérieures à  $0^{\circ}$  le sulfate de sodium est peu soluble en présence de nitrate et de chlorure anhydre (ligne  $G_0K$ ) ou de nitrate et de darapskite (ligne  $mK$ ). La concentration de la solution en sulfate peut, au contraire, atteindre des valeurs notables si le sulfate existe comme phase solide à la fois sous forme anhydre et sous forme de décahydrate (ligne  $Up$  et  $Ul$ ); elle passe de 10 g. 7 à 23,2, en présence de darapskite, quand la température varie de  $16^{\circ}$  à  $24^{\circ}3$  (ligne  $Up$ ).

Aux basses températures, le sulfate de sodium devient pratiquement insoluble.

*Équilibres univariants. Extrapolations.*

Les courbes des diagrammes réduits convergent en cinq points : K, U, Y, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>; ces points sont communs à quatre courbes, ils correspondent aux équilibres univariants. Les quatre phases solides correspondantes sont les suivantes :

|                                                                                                           |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| NO <sup>3</sup> Na ; ClNa ; SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ; darapskite                                  | point K          |
| ClNa ; darapskite ; SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ; SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ,10H <sup>2</sup> O | » U              |
| NO <sup>3</sup> Na ; darapskite ; SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ,10H <sup>2</sup> O ; ClNa              | » Y              |
| ClNa ; ClNa,2H <sup>2</sup> O ; NO <sup>3</sup> Na ; SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ,10H <sup>2</sup> O  | » Y <sub>1</sub> |
| Glace ; NO <sup>3</sup> Na ; ClNa,2H <sup>2</sup> O ; SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ,10H <sup>2</sup> O | » Y <sub>2</sub> |

Les mesures sont assez nombreuses pour que ces points soient déterminés avec précision par extrapolation ; on voit de plus que les courbes sont très régulières. En réalité, les extrapolations ont été faites sur les diagrammes tracés en utilisant les compositions centésimales car les courbes présentent une courbure moins accentuée que celle des courbes tracées à l'aide des compositions rapportées à 100 g. d'eau. Les trois diagrammes donnent trois déterminations des températures d'équilibre qui sont en bonne concordance.

Nous avons, d'autre part, déterminé directement la température et la composition de la solution correspondant aux points U, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> (analyse thermique et prélèvement) l'accord des résultats obtenus ainsi et de ceux donnés par les extrapolations est très satisfaisant ainsi que le montre le tableau suivant :

|                      |        | Détermination directe        |                    |      |                                 |
|----------------------|--------|------------------------------|--------------------|------|---------------------------------|
|                      |        | Composition centés. des sol. |                    |      |                                 |
|                      | Temp.  | H <sup>2</sup> O             | NO <sup>3</sup> Na | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |
| U . . .              | 16°    | 62,8                         | 12,8               | 17,8 | 6,53                            |
| Y <sub>1</sub> . . . | — 6°   | 60,6                         | 21,0               | 17,5 | 0,91                            |
| Y <sub>2</sub> . . . | — 24°4 | 63,3                         | 19,5               | 17,1 | 0,08                            |
|                      |        | Extrapolation                |                    |      |                                 |
|                      |        | Composition centés. des sol. |                    |      |                                 |
|                      | Temp.  | H <sup>2</sup> O             | NO <sup>3</sup> Na | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |
| U . . .              | 16°    | 62,9                         | 12,9               | 17,7 | 6,4                             |
| Y <sub>1</sub> . . . | — 5°9  | 60,5                         | 21,0               | 17,6 | 1,0                             |
| Y <sub>2</sub> . . . | — 24°5 | 63,0                         | 19,2               | 16,9 | 0,05                            |

Les températures relatives aux points K et Y sont  $68^{\circ}5$  et  $7^{\circ}2$ .

### *Diagramme des densités.*

En portant selon deux axes rectangulaires les températures et les densités des solutions saturées de trois phases solides, on obtient un nouveau diagramme réduit ; nous l'avons limité à l'intervalle  $+ 0^{\circ}2-100^{\circ}$  (fig. 47).

Comme dans les diagrammes des concentrations, les points obtenus se répartissent sur des lignes régulières qui convergent aux points relatifs aux équilibres univariants. Ce diagramme permet de déterminer la densité des solutions rela-

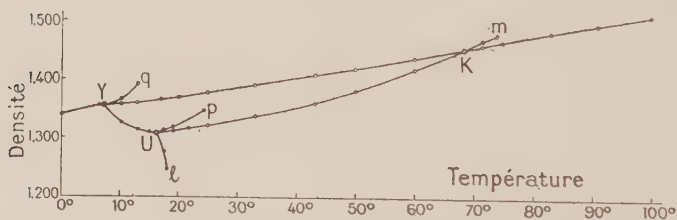


Fig. 47. — *Diagramme des densités des solutions saturées de trois ou quatre solides.*

tives aux points K, U et Y ; il donne, de plus, une nouvelle détermination des températures correspondantes, les valeurs obtenues concordent avec celles fournies par les diagrammes des concentrations.

### *Travaux antérieurs.*

Avant notre travail, trois études partielles ont été faites, à notre connaissance, sur la solubilité des trois sels nitrate, chlorure, sulfate de sodium dans leurs mélanges :

Jorgensen (*loc. cit.*, 1908) indique de 10 en 10° entre 10° et 100° les quantités de nitrate, de chlorure et de sulfate qu'« un litre d'eau dissout ». Cette expression suppose l'existence d'une solution saturée de ces trois sels à toutes

les températures. Nous avons vu qu'une telle solution ne peut exister à aucune température comprise entre 68°5 et 7°2 par suite de la présence de la darapskite comme phase solide. De plus, si l'on marque sur les diagrammes réduits précédemment considérés (fig. 44, 45, 46) les points qui résultent des mesures de Jorgensen, on constate que ces points ne se placent pas sur les courbes. Cela montre que les solutions n'étaient pas saturées de trois sels.

Les écarts entre les nombres de Jorgensen et les nôtres relatifs à une même température sont en général très importants.

Potdar (*loc. cit.*, 1925) a préparé des solutions qu'il croit saturées des trois sels simples (mesures de 10 en 10° entre 0° et 90°). A l'aide des nombres de cet auteur on ne peut tracer, comme il l'a fait, que des courbes en zigzags.

En réalité, les solutions appartiennent à des séries différentes; il est donc normal que leurs points représentatifs ne puissent se placer sur une courbe régulière. Ce fait étant incompatible avec l'opinion de l'auteur, on peut être surpris qu'il n'en ait point recherché l'explication.

En résumé, les résultats de ces deux auteurs n'ont qu'une analogie très lointaine avec la réalité.

La « Chimie Minérale » de H. Copaux et H. Perpérot (55, 1925) donne un diagramme températures-concentrations pour 100 g. d'eau en nitrate ou en chlorure ou en sulfate « dans le mélange saturé des trois corps » (mesures de H. Copaux et H. Arsandaux).

Les trois courbes figurées sur ce diagramme sont régulières. Il doit bien en être ainsi lorsque les phases solides sont uniquement les sels simples purs. Mais la régularité des courbes de solubilité (isothermes ou polythermes) n'implique pas nécessairement l'absence de sel double, ainsi que nous l'avons déjà montré (p. 48).

Nous savons que dans l'intervalle de température consi-

déré ( $0^{\circ}$ - $119^{\circ}$ ) les équilibres font intervenir neuf séries de solutions saturées de trois sels (p. 121).

M. Copaux a bien voulu nous communiquer les nombres, qui se rapportent aux températures de  $0^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ ,  $70^{\circ}$ ,  $83^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$ ,  $110^{\circ}$ ,  $119^{\circ}$ .

Ceux qui sont relatifs au nitrate portés sur le diagramme réduit de la figure 44 viennent se placer, selon la température, dans le voisinage de l'une des trois courbes  $G_0K$ ,  $KY$ ,  $YY_1$ ; les nombres relatifs au chlorure se placent assez près des courbes correspondantes de la figure 45; pour le sulfate, certains écarts sont plus importants.

Si l'on tient compte du fait que le dosage du sulfate est délicat en présence d'un gros excès de nitrate, on peut admettre que les solutions de H. Copaux et H. Arsandaux étaient bien saturées de trois sels.

Suivant la température ces sels étaient :

nitrate, chlorure et sulfate anhydres ;  
nitrate, chlorure anhydre et darapskite ;  
nitrate, chlorure anhydre et sel de Glauber ;

le nitrate figurait donc toujours comme phase solide.

Dans ces conditions, les auteurs ne pouvaient pas reconnaître l'existence du sel double car si les courbes  $G_0K$  et  $KY$ ,  $KY$  et  $YY_1$  présentent théoriquement des brisures aux points correspondant aux températures respectives de  $68^{\circ}5$  et  $70^{\circ}2$  ces brisures sont très peu accentuées.

On peut facilement tracer une courbe régulière, au moins pour le diagramme des concentrations en nitrate et pour celui des concentrations en chlorure.

Ce nouvel exemple montre qu'un changement de phase solide peut ne pas être mis en évidence par les courbes de solubilité, contrairement à ce que l'on admet d'ordinaire.

On voit que les quelques déterminations faites avant notre travail ne pouvaient pas donner une idée des phénomènes d'équilibre, assez variés, qui interviennent dans le système eau, nitrate, chlorure, sulfate de sodium.

Pourtant les mesures de H. Copaux et H. Arsandaux (faites à l'occasion d'une étude industrielle) qui auraient révélé l'existence d'un sel double dans le cas habituel, ne sauraient être comparées aux mesures vraiment grossières de Jorgensen ou de Potdar.

---

## NOMBRES EXPÉRIMENTAUX

*Nota.* — 1) Les solutions saturées des mêmes phases solides à différentes températures sont représentées par une même lettre.

2) Conventionnellement, les notations suivantes sont utilisées pour désigner les phases solides :

N ( $\text{NO}^3\text{Na}$ ), S ( $\text{SO}^4\text{Na}^2$ ), C ( $\text{ClNa}$ ), D (Darapskite), G (Glace),  
S,<sub>10</sub> ( $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ ), C,<sub>2</sub> ( $\text{ClNa}, 2\text{H}^2\text{O}$ ).

| Compositions en g. des solutions saturées |       |                                 |                        |      |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |       |
|-------------------------------------------|-------|---------------------------------|------------------------|------|---------------------------------|------------------------------|----------------|-------|
| Pour 100 g. d'eau                         |       |                                 | Pour 100g. de solution |      |                                 |                              |                |       |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na     | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |       |
| Température : 121°7                       |       |                                 |                        |      |                                 |                              |                |       |
| Go                                        | 201,2 | 14,2                            | 5,30                   | 62,7 | 4,43                            | 1,65                         | (ébull.)       | N-C-S |
| Température : 121°4                       |       |                                 |                        |      |                                 |                              |                |       |
| y                                         | 188,0 | 14,0                            | »                      | 62,2 | 4,64                            | »                            | (ébull.)       | N-C   |
| Température : 120°3                       |       |                                 |                        |      |                                 |                              |                |       |
| t                                         | 205,2 | »                               | 4,60                   | 66,2 | »                               | 1,48                         | (ébull.)       | N-S   |
| Température : 120°1                       |       |                                 |                        |      |                                 |                              |                |       |
| j                                         | 210,8 | »                               | »                      | 67,8 | »                               | »                            | (ébull.)       | N     |
| Température : 119°8                       |       |                                 |                        |      |                                 |                              |                |       |
| D                                         | 185,6 | 14,1                            | »                      | 61,9 | 4,7                             | »                            | »              | N-C   |
| G                                         | 197,6 | 14,4                            | 5,0                    | 62,3 | 4,5                             | 1,60                         | »              | N-C-S |

| Compositions en g. des solutions saturées |       |                                 |                         |      |                                 |      | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------|------------------------------|----------------|
| Pour 100 gr. d'eau                        |       |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |      |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |      |                              |                |
| —                                         | —     | —                               | —                       | —    | —                               |      |                              |                |
| Température : 118°                        |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| B                                         | 206,8 | »                               | »                       | 67,4 | »                               | »    | 1,535                        | N              |
| Température : 111°2                       |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| D                                         | 173,0 | 14,7                            | »                       | 60,1 | 5,1                             | »    | »                            | N-C            |
| B                                         | 194,0 | »                               | »                       | 66,0 | »                               | »    | 1,524                        | N              |
| E                                         | 193,4 | »                               | 4,45                    | 64,9 | »                               | 1,49 | »                            | N-S            |
| G                                         | 178,0 | 14,6                            | 4,80                    | 59,8 | 4,91                            | 1,66 | »                            | N-C-S          |
| Température : 109°1                       |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| w                                         | »     | 37,8                            | 6,30                    | »    | 26,4                            | 5,01 | (ébull.)                     | C-S            |
| Température : 108°8                       |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| u                                         | »     | 39,6                            | »                       | »    | 28,4                            | »    | (ébull.)                     | C              |
| Température : 105°                        |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| A                                         | »     | 39,4                            | »                       | »    | 28,3                            | »    | 1,162                        | C              |
| D                                         | 162,8 | 15,0                            | »                       | 58,5 | 5,40                            | »    | »                            | N-C            |
| B                                         | 183,5 | »                               | »                       | 64,8 | »                               | »    | 1,515                        | N              |
| F                                         | »     | 37,6                            | 6,40                    | »    | 26,1                            | 4,44 | »                            | C-S            |
| a <sub>0</sub>                            | »     | 22,4                            | »                       | »    | 18,3                            | »    | (ébull., solut. non sat.)    |                |
| b <sub>0</sub>                            | 51,2  | »                               | »                       | 33,9 | »                               | »    | (ébull., solut. non sat.)    |                |
| Température : 102°7                       |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| g                                         | »     | »                               | 42,1                    | »    | »                               | 29,6 | (ébull.)                     | S              |
| Température : 100°                        |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| A                                         | »     | 39,0                            | »                       | »    | 28,6                            | »    | 1,164                        | C              |
| AD                                        | 41,1  | 30,0                            | »                       | 24,0 | 17,6                            | »    | 1,276                        | C              |
|                                           | 64,6  | 25,6                            | »                       | 33,9 | 13,4                            | »    | 1,331                        |                |
|                                           | 96,0  | 21,0                            | »                       | 44,3 | 9,7                             | »    | 1,393                        |                |
|                                           | 121,8 | 18,3                            | »                       | 50,7 | 7,7                             | »    | 1,443                        |                |
|                                           | 146,3 | 16,3                            | »                       | 55,7 | 6,20                            | »    | 1,485                        |                |

| Compositions en g. des solutions saturées |       |                                 |                         |      |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |       |
|-------------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------------------------------|----------------|-------|
| Pour 100 g. d'eau                         |       |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |                              |                |       |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |       |
| Température : 100°                        |       |                                 |                         |      |                                 |                              |                |       |
| D                                         | 155,0 | 15,2                            | »                       | 57,3 | 5,64                            | »                            | 1.500          | N-C   |
|                                           | 155,3 | 15,2                            | »                       | 57,4 | 5,62                            | »                            | 1.500          |       |
| DB                                        | 160,6 | 11,0                            | »                       | 59,1 | 4,10                            | »                            | 1.501          | N     |
|                                           | 169,2 | 4,6                             | »                       | 61,8 | 1,68                            | »                            | 1.504          |       |
| B                                         | 175,5 | »                               | »                       | 63,7 | »                               | »                            | 1.507          | N     |
| BE                                        | 174,8 | »                               | 2,40                    | 63,1 | »                               | 0,86                         | 1.514          | N     |
|                                           | 175,1 | »                               | 4,39                    | 62,6 | »                               | 1,57                         | 1.515          | N-S   |
| E                                         | 175,0 | »                               | 4,38                    | 62,6 | »                               | 1,57                         | 1.515          |       |
|                                           | 160,6 | »                               | 4,52                    | 60,6 | »                               | 1,70                         | 1.494          |       |
|                                           | 145,3 | »                               | 4,94                    | 58,1 | »                               | 1,97                         | 1.466          |       |
|                                           | 130,6 | »                               | 5,31                    | 55,4 | »                               | 2,25                         | 1.441          |       |
|                                           | 111,6 | »                               | 6,02                    | 51,3 | »                               | 2,77                         | 1.403          |       |
| EC                                        | 74,3  | »                               | 8,98                    | 40,5 | »                               | 4,90                         | 1.321          | S     |
|                                           | 52,5  | »                               | 13,0                    | 31,7 | »                               | 7,86                         | 1.272          |       |
|                                           | 38,7  | »                               | 17,0                    | 24,9 | »                               | 10,9                         | 1.247          |       |
|                                           | 28,5  | »                               | 21,4                    | 19,0 | »                               | 14,3                         | 1.235          |       |
|                                           | 19,9  | »                               | 26,0                    | 13,6 | »                               | 17,8                         | 1.230          |       |
| C                                         | »     | »                               | 42,3                    | »    | »                               | 29,7                         | 1.250          | S     |
| CF                                        | »     | 10,4                            | 25,2                    | »    | 7,67                            | 18,6                         | »              | S     |
|                                           | »     | 25,2                            | 12,0                    | »    | 18,4                            | 8,75                         | »              |       |
| F                                         | »     | 37,3                            | 6,50                    | »    | 25,9                            | 4,52                         | 1.194          | C-S   |
|                                           | »     | 37,4                            | 6,50                    | »    | 25,9                            | 4,51                         | 1.194          |       |
| FA                                        | »     | 38,3                            | 2,60                    | »    | 27,2                            | 1,84                         | 1.777          | C     |
|                                           | 32,5  | 30,6                            | 5,45                    | 19,3 | 18,1                            | 3,24                         | 1.275          |       |
| FG                                        | 65,6  | 25,1                            | 4,83                    | 33,5 | 12,8                            | 2,47                         | »              | C-S   |
|                                           | 111,6 | 19,3                            | 4,20                    | 47,5 | 8,21                            | 1,79                         | 1.438          |       |
|                                           | 128,0 | 17,3                            | 4,12                    | 51,3 | 6,93                            | 1,65                         | 1.471          | N-C-S |
| G                                         | 154,4 | 14,8                            | 4,06                    | 56,5 | 5,41                            | 1,49                         | 1.510          |       |
| DG                                        | 154,8 | 15,0                            | 2,45                    | 56,9 | 5,51                            | 0,88                         | 1.509          | N-C   |
|                                           | 168,8 | 4,41                            | 4,30                    | 60,8 | 1,59                            | 1,55                         | »              | N-S   |
| EG                                        | 162,0 | 9,20                            | 4,19                    | 58,8 | 3,34                            | 1,52                         | »              |       |
| Température 91°                           |       |                                 |                         |      |                                 |                              |                |       |
| D                                         | 141,2 | 16,0                            | »                       | 54,9 | 6,22                            | »                            | »              | N-C   |
|                                           | 141,3 | 16,0                            | »                       | 54,9 | 6,22                            | »                            | »              |       |
| B                                         | 162,7 | »                               | »                       | 61,9 | »                               | »                            | 1.493          | N     |
|                                           | 162,3 | »                               | 4,32                    | 60,9 | »                               | 1,62                         | 1.504          |       |
| E                                         | 162,1 | »                               | 4,40                    | 60,8 | »                               | 1,65                         | 1.505          | N-S   |
| G                                         | 140,1 | 15,6                            | 3,70                    | 54,2 | 5,98                            | 1,42                         | 1.493          | N-C-S |

| Compositions en g. des solutions saturées |                |                                 |                         |              |                                 |               | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------------|--------------|---------------------------------|---------------|------------------------------|----------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |                |                                 | Pour 100 g. de solution |              |                                 |               |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa           | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa         | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |               |                              |                |
|                                           |                |                                 |                         |              |                                 |               |                              |                |
| Température : 83°                         |                |                                 |                         |              |                                 |               |                              |                |
| D                                         | 129,4<br>129,3 | 16,8<br>16,8                    | »<br>»                  | 52,6<br>52,6 | 6,82<br>6,83                    | »<br>»        | »<br>»                       | N·C            |
| E                                         | 150,4          | »                               | 4,40                    | 59,0         | »                               | 1,73          | 1,491                        |                |
| G                                         | 150,1<br>128,2 | »<br>16,2                       | 4,32<br>3,60            | 59,0<br>51,7 | »<br>6,53                       | 1,70<br>1,45  | 1,491<br>1,479               | N·S<br>N·C·S   |
| Température : 75°                         |                |                                 |                         |              |                                 |               |                              |                |
| A                                         | »<br>45,6      | 37,8<br>28,0                    | »<br>»                  | »<br>26,3    | 27,4<br>16,1                    | »<br>»        | 1,175<br>1,303               | C              |
| AD                                        | 65,7<br>85,1   | 24,7<br>21,5                    | »<br>»                  | 34,5<br>41,2 | 13,0<br>10,4                    | »<br>»        | 1,349<br>1,394               |                |
| D                                         | 106,1<br>117,2 | 19,0<br>17,5                    | »<br>»                  | 46,9<br>49,9 | 8,4<br>7,47                     | »<br>»        | 1,435<br>1,456               | N·C            |
| DB                                        | 117,0<br>121,3 | 17,5<br>14,4                    | »<br>»                  | 49,9<br>51,5 | 7,48<br>6,13                    | »<br>»        | 1,456<br>1,458               |                |
| B                                         | 128,8<br>142,0 | 8,84<br>»                       | »<br>»                  | 54,2<br>58,6 | 3,73<br>»                       | »<br>»        | 1,460<br>1,469               | N<br>N         |
| BE                                        | 139,9          | »                               | 3,04                    | 57,6         | »                               | 1,25          | 1,475                        | N              |
| E                                         | 139,7<br>140,0 | »<br>»                          | 4,56<br>4,56            | 57,2<br>57,2 | »<br>»                          | 1,87<br>1,86  | 1,478<br>1,478               | N·S            |
|                                           | 132,2          | »                               | 4,63                    | 55,8         | »                               | 1,95          | 1,464                        |                |
| EC                                        | 108,7<br>76,3  | »<br>»                          | 5,61<br>8,76            | 50,7<br>41,2 | »<br>»                          | 2,62<br>4,73  | 1,416<br>1,346               | S              |
|                                           | 44,7<br>20,6   | »<br>»                          | 16,11<br>27,3           | 27,8<br>13,9 | »<br>»                          | 10,02<br>18,4 | 1,281<br>1,256               |                |
| C                                         | »<br>»         | »<br>»                          | 43,5<br>»               | »<br>»       | »<br>»                          | 30,3<br>»     | 1,270<br>»                   | S<br>S         |
| CF                                        | »<br>»         | 10,7<br>22,5                    | 27,2<br>14,0            | »<br>»       | 7,76<br>16,5                    | 19,7<br>10,2  | »<br>»                       | S              |
| F                                         | »<br>»         | 36,2<br>36,1                    | 7,10<br>7,09            | »<br>»       | 25,3<br>25,2                    | 4,95<br>4,95  | 1,207<br>1,207               | C·S            |
| FA                                        | »<br>»         | 36,9<br>31,1                    | 3,00<br>5,63            | »<br>14,8    | 26,4<br>19,4                    | 2,14<br>3,51  | 1,189<br>1,268               |                |
| FG                                        | 23,7<br>47,9   | 26,5<br>22,9                    | 4,92<br>4,38            | 26,7<br>35,7 | 14,8<br>11,5                    | 2,75<br>2,20  | 1,325<br>»                   | C·S            |
|                                           | 71,2           | 19,5                            | 3,97                    | 43,4         | 8,93                            | 1,82          | 1,425                        |                |
| G                                         | 116,5<br>116,3 | 17,3<br>17,0                    | 3,71<br>3,61            | 49,0<br>49,1 | 7,28<br>7,18                    | 1,56<br>1,52  | 1,465<br>1,466               | N·C·S          |
|                                           | 116,6          | 17,1                            | 3,63                    | 49,1         | 7,22                            | 1,53          | 1,465                        |                |
| EG                                        | 130,6<br>122,7 | 6,56<br>12,07                   | 4,22<br>4,01            | 54,1<br>51,4 | 2,72<br>5,05                    | 1,75<br>1,68  | 1,472<br>1,468               | N·S            |

| Compositions en g. des solutions saturées |       |                                 |                         |      |                                 |      | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------|------------------------------|----------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |       |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |      |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |      |                              |                |
|                                           |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| Température : 74° (extrapolation)         |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| m                                         | 138,5 | »                               | 4,60                    | 57,0 | »                               | 1,85 | 1,476                        | N D-S          |
| Température : 71°5                        |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| B                                         | 137,4 | »                               | »                       | 57,9 | »                               | »    | 1,463                        | N              |
| D                                         | 112,3 | 18,0                            | »                       | 48,8 | 7,80                            | »    | »                            | N C            |
|                                           | 112,2 | 18,0                            | »                       | 48,7 | 7,82                            | »    | »                            |                |
| H                                         | 135,6 | »                               | 4,60                    | 56,4 | »                               | 1,91 | 1,473                        | N-D            |
|                                           | 135,3 | »                               | 4,60                    | 56,4 | »                               | 1,92 | 1,473                        |                |
| I                                         | 132,3 | »                               | 4,95                    | 55,8 | »                               | 2,05 | 1,467                        | D-S            |
|                                           | 132,5 | »                               | 4,85                    | 55,8 | »                               | 2,02 | 1,467                        |                |
| HJ                                        | 132,7 | 1,80                            | 4,50                    | 55,5 | 0,75                            | 1,88 | »                            | N-D            |
|                                           | 127,0 | 5,60                            | 4,45                    | 53,6 | 2,36                            | 1,86 | »                            |                |
| IJ                                        | 130,0 | 2,20                            | 4,60                    | 54,9 | 0,93                            | 1,94 | »                            | D-S            |
|                                           | 126,2 | 5,70                            | 4,40                    | 53,4 | 2,41                            | 1,86 | »                            |                |
| J                                         | 125,2 | 6,90                            | 4,60                    | 52,9 | 2,91                            | 1,94 | 1,467                        | N-D-S          |
| G                                         | 111,7 | 17,2                            | 3,90                    | 48,0 | 7,39                            | 1,67 | 1,459                        | N-C-S          |
|                                           | 111,7 | 17,3                            | 3,80                    | 48,0 | 7,40                            | 1,61 | 1,459                        |                |
| Température : 68°5                        |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| D                                         | 108,4 | 18,3                            | »                       | 47,8 | 8,07                            | »    | »                            | N-C            |
| B                                         | 134,2 | »                               | »                       | 57,3 | »                               | »    | 1,459                        | N              |
| H                                         | 132,2 | »                               | 4,50                    | 55,8 | »                               | 1,90 | 1,469                        | N-D            |
|                                           | 132,1 | »                               | 4,50                    | 55,8 | »                               | 1,95 | 1,468                        |                |
| I                                         | 125,6 | »                               | 5,40                    | 54,4 | »                               | 2,34 | 1,456                        | D S            |
|                                           | 125,5 | »                               | 5,20                    | 54,4 | »                               | 2,29 | 1,456                        |                |
| K                                         | 108,9 | 18,2                            | 4,00                    | 47,0 | 7,72                            | 1,62 | 1,454                        | N-C-S-D        |
| Température : 60°                         |       |                                 |                         |      |                                 |      |                              |                |
| B                                         | 124,4 | »                               | »                       | 55,5 | »                               | »    | 1,445                        | N              |
| H                                         | 122,2 | »                               | 4,60                    | 53,9 | »                               | 2,03 | 1,454                        | N-D            |
|                                           | 122,2 | »                               | 4,50                    | 53,9 | »                               | 2,00 | 1,453                        |                |
| I                                         | 105,0 | »                               | 6,36                    | 49,7 | »                               | 3,00 | 1,422                        | D-S            |
|                                           | 105,0 | »                               | 6,40                    | 49,7 | »                               | 3,01 | 1,422                        |                |
| C                                         | »     | »                               | 45,2                    | »    | »                               | 31,1 | »                            | S              |
| L                                         | 85,3  | 19,9                            | 4,10                    | 40,7 | 9,52                            | 1,96 | 1,417                        | S-D-C          |
|                                           | 85,3  | 19,8                            | 4,09                    | 40,7 | 9,51                            | 1,94 | 1,418                        |                |
| M                                         | 96,3  | 18,9                            | 3,55                    | 44,0 | 8,64                            | 1,63 | 1,436                        | N-D-C          |
|                                           | 96,3  | 18,8                            | 3,54                    | 44,0 | 8,62                            | 1,62 | 1,436                        |                |

| Compositions en g. des solutions saturées |       |                                 |                         |      |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |       |
|-------------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------------------------------|----------------|-------|
| Pour 100 g. d'eau                         |       |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |                              |                |       |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |       |
| Température : 50°                         |       |                                 |                         |      |                                 |                              |                |       |
| A                                         | »     | 36,8                            | »                       | »    | 26,9                            | »                            | 1,185          | C     |
| AD                                        | 20,0  | 32,2                            | »                       | 13,1 | 21,2                            | »                            | 1,250          | C     |
|                                           | 41,8  | 27,9                            | »                       | 24,6 | 16,5                            | »                            | 1,308          |       |
|                                           | 60,8  | 24,7                            | »                       | 32,8 | 13,3                            | »                            | 1,356          |       |
| D                                         | 75,6  | 21,8                            | »                       | 38,3 | 11,0                            | »                            | 1,389          | N-C   |
|                                           | 85,0  | 20,6                            | »                       | 41,3 | 10,0                            | »                            | 1,410          |       |
|                                           | 85,0  | 20,6                            | »                       | 41,3 | 10,0                            | »                            | 1,410          |       |
| DB                                        | 92,4  | 15,2                            | »                       | 44,5 | 7,32                            | »                            | 1,414          | N     |
|                                           | 103,6 | 7,41                            | »                       | 49,1 | 3,51                            | »                            | 1,419          |       |
| B                                         | 114,3 | »                               | »                       | 53,3 | »                               | »                            | 1,429          | N     |
| BH                                        | 112,2 | »                               | 2,60                    | 52,2 | »                               | 1,21                         | 1,432          | N     |
| H                                         | 111,7 | »                               | 4,64                    | 51,6 | »                               | 2,14                         | 1,440          | N-D   |
|                                           | 111,5 | »                               | 4,56                    | 51,6 | »                               | 2,11                         | 1,440          |       |
|                                           | 105,8 | »                               | 5,08                    | 50,2 | »                               | 2,41                         | 1,428          |       |
| HI                                        | 103,5 | »                               | 5,46                    | 40,5 | »                               | 2,61                         | 1,422          | D     |
|                                           | 94,1  | »                               | 6,74                    | 46,8 | »                               | 3,35                         | 1,407          |       |
|                                           | 86,9  | »                               | 8,27                    | 44,5 | »                               | 4,23                         | 1,392          |       |
| I                                         | 85,1  | »                               | 8,60                    | 43,9 | »                               | 4,44                         | 1,388          | D-S   |
|                                           | 85,0  | »                               | 8,55                    | 43,9 | »                               | 4,42                         | 1,388          |       |
|                                           | 73,2  | »                               | 10,45                   | 39,9 | »                               | 5,69                         | 1,365          |       |
| IC                                        | 56,6  | »                               | 14,1                    | 33,2 | »                               | 8,27                         | 1,330          | S     |
|                                           | 37,4  | »                               | 21,1                    | 23,6 | »                               | 13,3                         | 1,302          |       |
|                                           | 19,4  | »                               | 31,1                    | 12,9 | »                               | 20,7                         | 1,291          |       |
| C                                         | »     | »                               | 46,6                    | »    | »                               | 31,8                         | 1,304          | S     |
| CF                                        | »     | 11,0                            | 29,2                    | »    | 7,85                            | 20,8                         | 1,247          | S     |
|                                           | »     | 22,2                            | 15,5                    | »    | 16,1                            | 11,3                         | 1,216          |       |
|                                           | »     | 34,3                            | 7,90                    | »    | 24,1                            | 5,56                         | 1,223          |       |
| F                                         | »     | 34,2                            | 7,85                    | »    | 24,1                            | 5,53                         | 1,222          | C-S   |
| FA                                        | »     | 35,4                            | 3,56                    | »    | 25,4                            | 2,56                         | 1,203          | C     |
|                                           | 14,6  | 31,2                            | 6,68                    | 9,57 | 20,5                            | 4,38                         | 1,263          |       |
|                                           | 32,1  | 28,3                            | 5,81                    | 19,3 | 17,0                            | 3,49                         | 1,306          |       |
| FL                                        | 51,2  | 25,2                            | 4,91                    | 28,2 | 13,9                            | 2,70                         | »              | C-S   |
|                                           | 64,5  | 22,8                            | 4,64                    | 33,6 | 11,8                            | 2,40                         | 1,381          |       |
|                                           | 64,3  | 22,7                            | 4,62                    | 33,6 | 11,8                            | 2,40                         | 1,381          |       |
| L                                         | 70,6  | 13,6                            | 5,04                    | 37,3 | 7,19                            | 2,66                         | »              | S-D-C |
| LI                                        | 77,7  | 7,45                            | 7,21                    | 40,4 | 3,87                            | 3,75                         | 1,382          | S-D   |
| LM                                        | 74,4  | 22,0                            | 4,01                    | 37,1 | 11,0                            | 2,00                         | »              | C-D   |
| M                                         | 83,9  | 20,3                            | 3,28                    | 40,4 | 9,78                            | 1,59                         | 1,419          | N-D-C |
|                                           | 83,9  | 20,2                            | 3,35                    | 40,4 | 9,75                            | 1,61                         | 1,418          |       |
|                                           | 90,0  | 16,0                            | 3,66                    | 42,9 | 7,61                            | 1,75                         | 1,424          |       |
| MH                                        | 96,7  | 10,5                            | 3,95                    | 45,8 | 4,97                            | 1,87                         | 1,428          | D-N   |
|                                           | 103,2 | 5,59                            | 4,15                    | 48,5 | 2,63                            | 1,93                         | 1,430          |       |

| Compositions en g. des solutions saturées |       |                                 |                         |      |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |                   |
|-------------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------------------------------|----------------|-------------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |       |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |                              |                |                   |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |                   |
| Température : 42°5                        |       |                                 |                         |      |                                 |                              |                |                   |
| H                                         | 104,0 | »                               | 4,91                    | 49,8 | »                               | 2,35                         | 1.428          | N-D               |
|                                           | 104,2 | »                               | 4,95                    | 49,8 | »                               | 2,35                         | 1.428          |                   |
| I                                         | 72,1  | »                               | 11,40                   | 39,3 | »                               | 6,21                         | 1.368          | D-S               |
|                                           | 72,0  | »                               | 11,40                   | 39,3 | »                               | 6,22                         | 1.368          |                   |
| L                                         | 52,5  | 24,50                           | 5,50                    | 28,8 | 13,4                            | 3,01                         | 1.357          | S-D-C             |
|                                           | 52,5  | 24,51                           | 5,49                    | 28,8 | 13,4                            | 3,01                         | 1.357          |                   |
| M                                         | 76,0  | 21,0                            | 3,60                    | 37,9 | 10,5                            | 1,79                         | 1.404          | N-D-C             |
|                                           | 75,9  | 21,0                            | 3,58                    | 37,9 | 10,5                            | 1,78                         | 1.405          |                   |
| Température : 35°                         |       |                                 |                         |      |                                 |                              |                |                   |
| A                                         | »     | 36,2                            | »                       | »    | 26,6                            | »                            | »              | C                 |
| D                                         | 68,6  | 22,8                            | »                       | 35,8 | 11,9                            | »                            | »              | N-C               |
| B                                         | 100,1 | »                               | »                       | 50,0 | »                               | »                            | 1.406          | N                 |
| H                                         | 96,8  | »                               | 5,16                    | 47,9 | »                               | 2,55                         | 1.417          | N-D               |
|                                           | 96,9  | »                               | 5,08                    | 48,0 | »                               | 2,51                         | 1.417          |                   |
| HI                                        | 94,1  | »                               | 5,28                    | 47,2 | »                               | 2,65                         | 1.415          | D                 |
|                                           | 90,1  | »                               | 6,04                    | 45,9 | »                               | 3,08                         | 1.406          |                   |
|                                           | 74,1  | »                               | 9,96                    | 40,2 | »                               | 5,41                         | 1.374          |                   |
|                                           | 72,3  | »                               | 10,60                   | 39,5 | »                               | 5,79                         | 1.372          |                   |
|                                           | 63,9  | »                               | 13,30                   | 36,1 | »                               | 7,51                         | 1.300          |                   |
|                                           | 61,0  | »                               | 14,9                    | 34,7 | »                               | 8,47                         | 1.358          |                   |
| I                                         | 59,4  | »                               | 15,7                    | 33,9 | »                               | 8,97                         | 1.357          | D-S               |
|                                           | 59,3  | »                               | 15,7                    | 33,9 | »                               | 8,98                         | 1.357          |                   |
| IC                                        | 56,1  | »                               | 16,9                    | 32,4 | »                               | 9,77                         | 1.352          | S                 |
|                                           | 42,0  | »                               | 22,7                    | 25,5 | »                               | 13,8                         | 1.328          |                   |
| C                                         | 20,4  | »                               | 33,2                    | 13,3 | »                               | 21,6                         | 1.315          | S                 |
|                                           | »     | »                               | 49,1                    | »    | »                               | 32,9                         | 1.327          |                   |
| L                                         | 42,4  | 25,9                            | 6,31                    | 24,3 | 14,8                            | 3,61                         | 1.341          | S-D-C             |
|                                           | 42,4  | 25,9                            | 6,22                    | 24,3 | 14,8                            | 3,60                         | 1.341          |                   |
| M                                         | 68,2  | 22,0                            | 3,49                    | 35,2 | 11,4                            | 1,81                         | 1.494          | N-D-C             |
|                                           | 68,1  | 22,0                            | 3,51                    | 35,2 | 11,4                            | 1,83                         | 1.494          |                   |
| Température : 32°4                        |       |                                 |                         |      |                                 |                              |                |                   |
| f                                         | »     | »                               | 49,7                    | »    | »                               | 33,2                         | 1.335          | S-S <sub>10</sub> |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |       |                                 |       | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|-------|---------------------------------|-------|------------------------------|----------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |       |                                 |       |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |       |                              |                |
| Température : 30°                         |      |                                 |                         |       |                                 |       |                              |                |
| B                                         | 96,2 | »                               | »                       | 49,0  | »                               | »     | 1.399                        | N              |
| H                                         | 92,0 | »                               | 5,61                    | 46,6  | »                               | 2,84  | 1.411                        | N-D            |
|                                           | 92,0 | »                               | 5,45                    | 46,6  | »                               | 2,77  | 1.411                        |                |
| I                                         | 50,8 | »                               | 19,0                    | 29,9  | »                               | 11,20 | 1.352                        | D-S            |
|                                           | 50,8 | »                               | 18,9                    | 29,9  | »                               | 11,19 | 1.351                        |                |
| N                                         | 13,0 | »                               | 39,6                    | 8,52  | »                               | 29,9  | 1.327                        | S-S,10         |
| O                                         | 13,0 | »                               | 39,7                    | 8,51  | »                               | 29,9  | 1.327                        | S,10           |
| OP                                        | »    | »                               | 40,9                    | »     | »                               | 29,0  | 1.284                        | S,10           |
| P                                         | »    | 4,75                            | 36,8                    | »     | 3,35                            | 26,0  | 1.283                        | S-S,10         |
|                                           | »    | 8,19                            | 36,1                    | »     | 5,67                            | 25,0  | 1.291                        |                |
| PF                                        | »    | 8,20                            | 36,0                    | »     | 5,70                            | 25,0  | 1.291                        | S              |
|                                           | »    | 17,0                            | 22,7                    | »     | 12,2                            | 16,2  | »                            |                |
| F                                         | »    | 24,8                            | 13,4                    | »     | 18,0                            | 9,70  | »                            | S-C            |
|                                           | »    | 32,8                            | 9,50                    | »     | 23,0                            | 6,68  | 1.237                        |                |
| L                                         | »    | 32,6                            | 9,50                    | »     | 22,9                            | 6,68  | 1.237                        | S-D-C          |
|                                           | 36,0 | 26,6                            | 6,80                    | 21,2  | 15,7                            | 4,01  | 1.330                        |                |
| M                                         | 35,9 | 26,6                            | 6,75                    | 21,2  | 15,7                            | 4,00  | 1.331                        | N-D-C          |
|                                           | 63,0 | 22,6                            | 3,70                    | 33,3  | 11,9                            | 1,95  | 1.385                        |                |
|                                           | 62,8 | 22,4                            | 3,63                    | 33,3  | 11,9                            | 1,91  | 1.385                        |                |
| Température : 27°5                        |      |                                 |                         |       |                                 |       |                              |                |
| I                                         | 48,3 | »                               | 20,6                    | 28,6  | »                               | 12,2  | 1.351                        | D-S            |
|                                           | 48,2 | »                               | 20,6                    | 28,6  | »                               | 12,2  | 1.351                        |                |
| N                                         | 27,7 | »                               | 30,7                    | 17,5  | »                               | 19,4  | 1.332                        | S-S,10         |
|                                           | 27,4 | »                               | 30,9                    | 17,3  | »                               | 19,5  | 1.332                        |                |
| Température : 25°                         |      |                                 |                         |       |                                 |       |                              |                |
| A                                         | »    | 36,2                            | »                       | »     | 26,6                            | »     | 1.198                        | C              |
|                                           | 11,0 | 33,7                            | »                       | 7,60  | 23,3                            | »     | 1.234                        |                |
| AD                                        | 21,2 | 31,4                            | »                       | 13,90 | 20,6                            | »     | 1.266                        | C              |
|                                           | 30,0 | 29,7                            | »                       | 18,9  | 18,6                            | »     | 1.291                        |                |
| D                                         | 39,4 | 27,8                            | »                       | 23,6  | 16,6                            | »     | 1.317                        | N-C            |
|                                           | 49,0 | 25,9                            | »                       | 28,0  | 14,8                            | »     | 1.343                        |                |
| DB                                        | 58,3 | 24,1                            | »                       | 32,0  | 13,2                            | »     | 1.368                        | N              |
|                                           | 58,4 | 24,1                            | »                       | 32,0  | 13,2                            | »     | 1.367                        |                |
| B                                         | 68,6 | 16,2                            | »                       | 37,1  | 8,77                            | »     | 1.372                        | N              |
|                                           | 80,0 | 8,02                            | »                       | 42,5  | 4,27                            | »     | 1.381                        |                |
| BH                                        | 92,1 | »                               | »                       | 47,9  | »                               | »     | 1.392                        | N              |
|                                           | 89,5 | »                               | 3,02                    | 46,5  | »                               | 1,57  | 1.398                        |                |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |      |                                 |  | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|--|------------------------------|----------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |  |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |  |                              |                |
|                                           |      |                                 |                         |      |                                 |  |                              |                |

Température : 25°

|    |       |       |       |       |       |       |       |         |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| H  | 87,3  | »     | 5,90  | 45,2  | »     | 3,05  | 1,405 | N-D     |
|    | 87,2  | »     | 5,85  | 45,2  | »     | 3,03  | 1,405 |         |
|    | 85,7  | »     | 6,53  | 44,6  | »     | 3,40  | 1,404 |         |
| HI | 81,1  | »     | 7,04  | 43,1  | »     | 3,74  | 1,393 | D       |
|    | 67,3  | »     | 11,00 | 37,7  | »     | 6,17  | 1,368 |         |
|    | 53,1  | »     | 17,4  | 31,1  | »     | 10,20 | 1,354 |         |
| I  | 49,8  | »     | 19,1  | 29,5  | »     | 11,30 | 1,350 | D-S     |
|    | 46,6  | »     | 21,4  | 27,7  | »     | 12,70 | 1,351 |         |
|    | 44,8  | »     | 22,6  | 26,8  | »     | 13,4  | 1,350 |         |
| IN | 44,8  | »     | 22,5  | 26,8  | »     | 13,3  | 1,350 | S       |
| N  | 43,1  | »     | 23,2  | 25,9  | »     | 13,9  | »     | S-S, 10 |
|    | 41,2  | »     | 24,1  | 25,0  | »     | 14,6  | 1,345 |         |
| NO | 40,9  | »     | 24,2  | 24,8  | »     | 14,7  | 1,346 | S, 10   |
|    | 33,1  | »     | 23,1  | 21,2  | »     | 14,8  | 1,315 |         |
| O  | 17,7  | »     | 23,2  | 12,6  | »     | 16,5  | 1,256 | S, 10   |
| OP | »     | »     | 27,8  | »     | »     | 21,7  | 1,206 | S, 10   |
| P  | »     | 10,03 | 20,9  | »     | 7,66  | 16,0  | 1,207 | S, 10   |
| PF | »     | 20,3  | 20,4  | »     | 14,50 | 14,50 | »     | S-S, 10 |
| F  | »     | 20,3  | 20,4  | »     | 14,50 | 14,50 | »     |         |
| FA | »     | 25,8  | 14,6  | »     | 18,4  | 10,4  | 1,239 | S       |
|    | »     | 32,4  | 10,10 | »     | 22,7  | 7,09  | 1,241 |         |
| PN | »     | 32,2  | 10,01 | »     | 22,6  | 7,03  | 1,241 | S-C     |
|    | »     | 34,2  | 4,65  | »     | 24,6  | 3,35  | 1,216 |         |
| FL | 10,41 | 14,6  | 21,8  | 7,08  | 9,98  | 14,9  | 1,281 | C       |
|    | 18,7  | 9,70  | 22,7  | 12,40 | 6,42  | 15,0  | »     |         |
| L  | 29,3  | 4,99  | 23,8  | 18,50 | 3,15  | 15,0  | 1,325 | S-S, 10 |
|    | 18,2  | 28,9  | 8,26  | 11,7  | 18,6  | 5,34  | 1,291 |         |
| LI | 30,0  | 27,4  | 7,45  | 18,2  | 16,6  | 4,52  | 1,322 | S-C     |
|    | 30,1  | 27,2  | 7,39  | 18,3  | 16,5  | 4,49  | 1,321 |         |
| LM | 32,8  | 21,3  | 9,72  | 20,0  | 13,0  | 5,92  | 1,319 | S-D-C   |
|    | 36,0  | 14,2  | 13,4  | 22,0  | 8,68  | 8,19  | 1,325 |         |
| M  | 39,3  | 7,07  | 17,8  | 23,9  | 4,32  | 10,8  | 1,333 | S-D     |
|    | 38,4  | 26,0  | 5,61  | 22,6  | 15,3  | 3,30  | »     |         |
| MH | 46,6  | 24,6  | 4,31  | 26,5  | 14,0  | 2,45  | 1,357 | C-D     |
|    | 58,0  | 23,5  | 3,49  | 31,1  | 12,7  | 1,89  | 1,378 |         |
| P  | 57,8  | 23,4  | 3,46  | 31,3  | 12,7  | 1,87  | 1,377 | N-D-C   |
|    | 70,5  | 12,0  | 4,74  | 37,7  | 6,41  | 2,51  | 1,387 |         |
|    | 77,6  | 6,46  | 5,27  | 41,0  | 3,43  | 2,80  | 1,396 | D-N     |

Température : 24°3

|   |      |   |       |      |   |      |       |           |
|---|------|---|-------|------|---|------|-------|-----------|
| p | 44,0 | » | 23,20 | 26,3 | » | 13,9 | 1,348 | S-S, 10-D |
|---|------|---|-------|------|---|------|-------|-----------|

| Compositions en g. des solutions saturées |              |                                 |                         |              |                                 |                | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|--------------|---------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |              |                                 | Pour 100 g. de solution |              |                                 |                |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa         | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa         | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                |                              |                |
|                                           |              |                                 |                         |              |                                 |                |                              |                |
| Température : 21°7                        |              |                                 |                         |              |                                 |                |                              |                |
| R                                         | 33,0<br>32,9 | 13,0<br>13,1                    | 18,2<br>18,1            | 20,1<br>20,0 | 7,92<br>7,98                    | 11,08<br>11,03 | 1,330<br>1,331               | D-S-S,10       |
| Température : 20°                         |              |                                 |                         |              |                                 |                |                              |                |
| A                                         | »            | 35,9                            | »                       | »            | 26,4                            | »              | »                            | C              |
| D                                         | 54,0         | 25,2                            | »                       | 30,1         | 14,1                            | »              | »                            | N-C            |
| B                                         | 88,2         | »                               | »                       | 46,9         | »                               | »              | 1,385                        | N              |
| BH                                        | 84,7         | »                               | 4,30                    | 44,8         | »                               | 2,27           | »                            | N              |
| H                                         | 82,6         | »                               | 6,58                    | 43,7         | »                               | 3,48           | 1,308                        | N-D            |
|                                           | 82,5         | »                               | 6,50                    | 43,6         | »                               | 3,44           | 1,307                        |                |
| HQ                                        | 80,0         | »                               | 7,21                    | 42,7         | »                               | 3,85           | »                            | D              |
|                                           | 76,0         | »                               | 8,41                    | 41,2         | »                               | 4,56           | »                            |                |
|                                           | 63,6         | »                               | 11,80                   | 36,3         | »                               | 6,73           | 1,366                        |                |
| Q                                         | 59,0         | »                               | 14,0                    | 34,1         | »                               | 8,09           | »                            | D-S,10         |
|                                           | 56,9         | »                               | 14,8                    | 33,1         | »                               | 8,62           | 1,357                        |                |
|                                           | 56,8         | »                               | 14,8                    | 33,1         | »                               | 8,63           | 1,356                        |                |
| QO                                        | 50,4         | »                               | 14,6                    | 30,5         | »                               | 8,90           | 1,335                        | S,10           |
|                                           | 31,7         | »                               | 13,4                    | 21,8         | »                               | 9,20           | 1,270                        |                |
| O                                         | 17,6         | »                               | 14,5                    | 13,3         | »                               | 10,91          | 1,203                        | S,10           |
| OP                                        | »            | »                               | 19,3                    | »            | »                               | 16,2           | 1,151                        | S,10           |
|                                           | »            | 9,69                            | 13,0                    | »            | 7,91                            | 10,59          | 1,158                        |                |
| P                                         | »            | 17,7                            | 11,3                    | »            | 13,7                            | 8,76           | 1,187                        | S,10           |
| F                                         | »            | 28,9                            | 13,01                   | »            | 20,4                            | 9,16           | 1,246                        | S-S,10         |
|                                           | »            | 28,9                            | 13,00                   | »            | 20,4                            | 9,16           | 1,245                        |                |
| FA                                        | »            | 32,0                            | 10,54                   | »            | 22,5                            | 7,36           | 1,246                        | S-C            |
| PR                                        | »            | 32,1                            | 10,51                   | »            | 22,5                            | 7,37           | 1,246                        | C              |
|                                           | »            | 34,0                            | 5,04                    | »            | 24,5                            | 3,63           | 1,222                        |                |
| R                                         | 8,21         | 25,1                            | 13,7                    | 5,58         | 17,1                            | 9,31           | 1,270                        | S-S,10         |
| RQ                                        | 14,0         | 22,2                            | 14,4                    | 9,30         | 14,7                            | 9,56           | 1,283                        | D-S-S,10       |
|                                           | 28,5         | 17,1                            | 15,0                    | 17,7         | 10,6                            | 9,34           | 1,321                        |                |
| RL                                        | 28,5         | 17,0                            | 15,1                    | 17,7         | 10,6                            | 9,40           | 1,320                        | S,10-D         |
| FL                                        | 37,9         | 10,85                           | 14,7                    | 23,2         | 6,64                            | 9,00           | 1,331                        | S-D            |
| L                                         | 46,4         | 6,26                            | 14,6                    | 27,7         | 3,74                            | 8,78           | 1,342                        | S-C            |
| LM                                        | 26,1         | 22,9                            | 10,3                    | 16,4         | 14,4                            | 6,49           | 1,313                        | S-D-C          |
|                                           | 11,5         | 29,7                            | 9,20                    | 7,65         | 19,8                            | 6,12           | 1,278                        |                |
| M                                         | 24,0         | 28,0                            | 8,41                    | 15,0         | 17,5                            | 5,24           | 1,314                        | C-D            |
|                                           | 23,9         | 28,0                            | 8,36                    | 14,91        | 17,5                            | 5,21           | 1,315                        |                |
| N                                         | 38,8         | 26,3                            | 5,23                    | 22,8         | 15,4                            | 3,07           | 1,337                        | N-D C          |
|                                           | 46,3         | 25,1                            | 4,16                    | 26,4         | 14,4                            | 2,37           | 1,356                        |                |
|                                           | 53,0         | 24,2                            | 3,56                    | 29,3         | 13,4                            | 1,97           | 1,369                        |                |
|                                           | 52,7         | 24,3                            | 3,57                    | 29,2         | 13,4                            | 1,98           | 1,369                        |                |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                       |      |                                 |  | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-----------------------|------|---------------------------------|--|------------------------------|----------------|
| Pour 100 g d'eau                          |      |                                 | Pour 100g de solution |      |                                 |  |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na    | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |  |                              |                |
|                                           |      |                                 |                       |      |                                 |  |                              |                |

|                   |      |      |      |      |       |      |       |     |
|-------------------|------|------|------|------|-------|------|-------|-----|
| Température : 20° |      |      |      |      |       |      |       |     |
| MH                | 59,1 | 18,5 | 4,29 | 32,5 | 10,17 | 2,36 | 1.372 | D-N |
|                   | 66,6 | 12,1 | 5,06 | 36,2 | 6,58  | 2,77 | »     |     |
|                   | 74,4 | 6,23 | 5,68 | 39,9 | 3,35  | 3,05 | 1.387 |     |
| MD                | 52,8 | 24,5 | 1,81 | 29,5 | 13,7  | 1,00 | 1.365 | N-C |

|                    |   |      |      |   |      |      |   |          |
|--------------------|---|------|------|---|------|------|---|----------|
| Température : 17°9 |   |      |      |   |      |      |   |          |
| I                  | » | 31,8 | 10,9 | » | 22,3 | 7,57 | » | S-S,10-C |

|                    |      |       |       |       |       |      |       |          |
|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|----------|
| Température : 17°5 |      |       |       |       |       |      |       |          |
| A                  | »    | 35,8  | »     | »     | 26,4  | »    | »     | C        |
| D                  | 52,0 | 25,6  | »     | 29,3  | 14,4  | »    | »     | N-C      |
| B                  | 86,0 | »     | »     | 46,2  | »     | »    | »     | N        |
| H                  | 80,0 | »     | 7,08  | 42,8  | »     | 3,78 | 1.395 | N-D      |
|                    | 79,8 | »     | 7,07  | 42,8  | »     | 3,77 | 1.395 |          |
| Q                  | 63,8 | »     | 11,70 | 36,3  | »     | 6,67 | 1.367 | D-S,10   |
|                    | 63,7 | »     | 11,65 | 36,3  | »     | 6,65 | 1.367 |          |
| O                  | »    | »     | 16,0  | »     | »     | 13,8 | »     | S,10     |
| OS                 | »    | 9,74  | 10,20 | »     | 8,12  | 8,51 | 1.339 | S,10     |
|                    | »    | 22,2  | 8,91  | »     | 16,9  | 6,80 | 1.190 |          |
| S                  | »    | 31,8  | 10,4  | »     | 22,3  | 7,31 | 1.247 | S,10-C   |
| ST                 | 4,61 | 31,0  | 10,8  | 3,15  | 21,2  | 7,38 | »     | S,10-C   |
| T                  | 9,70 | 30,1  | 11,0  | 6,43  | 20,0  | 7,29 | 1.276 | C-S-S,10 |
| TR                 | 17,4 | 27,0  | 12,4  | 11,00 | 17,2  | 7,91 | »     | S-S,10   |
|                    | 21,6 | 25,4  | 12,3  | 13,6  | 15,9  | 7,92 | 1.315 |          |
| R                  | 21,6 | 25,3  | 12,4  | 13,6  | 15,9  | 7,78 | 1.315 | D-S-S,10 |
|                    | 37,4 | 14,4  | 11,95 | 22,8  | 8,83  | 7,30 | 1.326 |          |
| RQ                 | 47,0 | 8,76  | 11,88 | 28,0  | 5,22  | 7,08 | 1.342 | S,10-D   |
| RL                 | 21,4 | 26,4  | 10,40 | 13,53 | 16,70 | 6,57 | »     | S-D      |
| TL                 | 16,6 | 29,0  | 9,80  | 10,68 | 18,68 | 6,36 | »     | S-C      |
| L                  | 21,2 | 28,3  | 9,60  | 13,30 | 17,78 | 6,03 | 1.311 | S-D-C    |
|                    | 21,0 | 28,1  | 9,70  | 13,20 | 17,60 | 6,11 | 1.310 |          |
| LM                 | 27,1 | 27,6  | 7,51  | 16,7  | 17,0  | 4,63 | 1.317 | C-D      |
|                    | 38,3 | 26,2  | 5,12  | 22,6  | 15,4  | 3,02 | 1.339 |          |
| M                  | 51,0 | 24,5  | 3,80  | 28,4  | 13,66 | 2,12 | 1.365 | N-D-C    |
|                    | 51,0 | 24,4  | 3,70  | 28,4  | 13,64 | 2,10 | 1.365 |          |
| MH                 | 58,6 | 16,2  | 5,0   | 32,6  | 9,01  | 2,78 | »     | D-N      |
|                    | 64,5 | 11,18 | 5,31  | 35,6  | 6,18  | 2,93 | 1.376 |          |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |       |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |               |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|-------|---------------------------------|------------------------------|----------------|---------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |       |                                 |                              |                |               |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |               |
| Température : 16°                         |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |               |
| U                                         | 20,4 | 28,5                            | 10,70                   | 12,8  | 17,8                            | 6,53                         | 1.307          | S-S, 10-C-D   |
| Température : 15°                         |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |               |
| A                                         | »    | 35,77                           | »                       | »     | 26,36                           | »                            | »              | C             |
| D                                         | 50,0 | 26,0                            | »                       | 28,4  | 14,80                           | »                            | »              | N - C         |
| B                                         | 84,2 | »                               | »                       | 45,7  | »                               | »                            | 1.375          | N             |
| H                                         | 77,9 | »                               | 7,60                    | 42,0  | »                               | 4,09                         | 1.394          | N - D         |
|                                           | 78,0 | »                               | 7,60                    | 42,0  | »                               | 4,09                         | 1.394          |               |
| Q                                         | 70,4 | »                               | 9,20                    | 39,2  | »                               | 5,11                         | 1.381          | D - S, 10     |
|                                           | 70,4 | »                               | 9,18                    | 39,2  | »                               | 5,12                         | 1.381          |               |
| O                                         | »    | »                               | 13,6                    | »     | »                               | 11,97                        | »              | S, 10         |
| S                                         | »    | 32,6                            | 7,61                    | »     | 23,2                            | 5,42                         | 1.236          | S, 10 - C     |
|                                           | »    | 32,6                            | 7,60                    | »     | 23,2                            | 5,40                         | 1.237          |               |
| SV                                        | 7,60 | 31,1                            | 8,40                    | 5,16  | 21,1                            | 5,71                         | »              | S, 10 - C     |
|                                           | 17,5 | 28,6                            | 9,45                    | 11,20 | 18,4                            | 6,08                         | 1.299          |               |
| V                                         | 20,8 | 28,4                            | 9,66                    | 13,1  | 17,8                            | 6,08                         | 1.207          | C - S, 10 - D |
|                                           | 20,8 | 28,3                            | 9,86                    | 13,1  | 17,8                            | 6,19                         | 1.307          |               |
| VQ                                        | 33,8 | 20,1                            | 9,44                    | 20,7  | 12,3                            | 5,78                         | 1.324          | D - S, 10     |
|                                           | 44,5 | 13,4                            | 9,22                    | 26,6  | 8,02                            | 5,52                         | 1.337          |               |
| VM                                        | 59,2 | 6,0                             | 9,21                    | 33,9  | 3,44                            | 5,28                         | »              | C - D         |
|                                           | 29,2 | 26,4                            | 6,41                    | 18,01 | 16,29                           | 3,95                         | »              |               |
| M                                         | 40,0 | 24,8                            | 4,02                    | 23,7  | 14,69                           | 2,37                         | »              | N - D - C     |
|                                           | 48,7 | 24,7                            | 3,76                    | 27,5  | 13,9                            | 2,12                         | 1.361          |               |
| MH                                        | 48,6 | 24,8                            | 3,74                    | 27,4  | 14,0                            | 2,09                         | 1.362          | D - N         |
|                                           | 54,1 | 18,7                            | 4,63                    | 30,5  | 10,5                            | 2,61                         | 1.366          |               |
|                                           | 61,3 | 12,5                            | 5,54                    | 34,2  | 6,95                            | 3,09                         | 1.372          |               |
|                                           | 68,1 | 6,60                            | 6,44                    | 37,6  | 3,66                            | 3,55                         | 1.384          |               |
| Température : 13°                         |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |               |
| q                                         | 76,1 | »                               | 7,80                    | 41,4  | »                               | 4,24                         | 1.392          | N - S, 10 - D |
| v                                         | 25,0 | 28,1                            | 8,20                    | 15,5  | 17,4                            | 5,08                         | 1.314          | C - S, 10 - D |
|                                           | 25,0 | 28,0                            | 8,22                    | 15,5  | 17,3                            | 5,10                         | 1.315          |               |
| M                                         | 46,7 | 25,1                            | 3,95                    | 26,6  | 14,3                            | 2,28                         | 1.360          | N - D - C     |
|                                           | 46,8 | 25,2                            | 3,86                    | 26,6  | 14,3                            | 2,23                         | 1.361          |               |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |      |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides              |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |                              |                             |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                             |
| Température : 10°2                        |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                             |
| A                                         | »    | 35,70                           | »                       | »    | 26,3                            | »                            | C                           |
| D                                         | 45,8 | 26,8                            | »                       | 26,5 | 15,5                            | »                            | N - C                       |
| B                                         | 45,8 | 26,7                            | »                       | 26,5 | 15,4                            | »                            | N                           |
| W                                         | 80,4 | »                               | »                       | 44,6 | »                               | »                            | N - S <sub>10</sub>         |
| O                                         | 75,8 | »                               | 5,60                    | 41,8 | »                               | 3,09                         | S <sub>10</sub>             |
| OS                                        | 75,8 | »                               | 5,55                    | 41,8 | »                               | 3,08                         | S <sub>10</sub>             |
| S                                         | »    | »                               | 9,20                    | »    | »                               | 8,42                         | S <sub>10</sub> - C         |
| SV                                        | »    | 10,08                           | 4,67                    | »    | 8,78                            | 4,07                         | S <sub>10</sub> - C         |
| V                                         | »    | 21,6                            | 4,10                    | »    | 17,2                            | 3,26                         | C - S <sub>10</sub> - D     |
| VX                                        | »    | 33,6                            | 4,74                    | »    | 24,3                            | 3,40                         | D - S <sub>10</sub>         |
| N                                         | »    | 33,6                            | 4,70                    | »    | 24,3                            | 3,38                         | N - D - S <sub>10</sub>     |
| XW                                        | 17,8 | 30,2                            | 5,66                    | 11,6 | 19,7                            | 3,77                         | N - S <sub>10</sub>         |
| VM                                        | 29,9 | 27,6                            | 6,32                    | 18,2 | 16,9                            | 3,86                         | C - D                       |
| M                                         | 29,8 | 27,5                            | 6,29                    | 18,2 | 16,8                            | 3,84                         | N - D - C                   |
| MX                                        | 42,6 | 20,4                            | 6,27                    | 25,2 | 12,0                            | 3,70                         | D - N                       |
| MD                                        | 56,3 | 13,8                            | 6,05                    | 32,0 | 7,82                            | 3,44                         | N - C                       |
|                                           | 56,2 | 13,7                            | 6,00                    | 32,0 | 7,81                            | 3,43                         |                             |
|                                           | 64,3 | 7,30                            | 5,93                    | 36,2 | 4,11                            | 3,34                         |                             |
|                                           | 38,0 | 26,6                            | 4,88                    | 22,4 | 15,7                            | 2,88                         |                             |
|                                           | 44,8 | 25,4                            | 4,50                    | 25,6 | 14,5                            | 2,58                         |                             |
|                                           | 44,7 | 25,3                            | 4,48                    | 25,6 | 14,5                            | 2,56                         |                             |
|                                           | 50,2 | 19,3                            | 4,97                    | 28,8 | 11,0                            | 2,86                         |                             |
|                                           | 44,3 | 25,8                            | 2,49                    | 25,7 | 14,9                            | 1,44                         |                             |
| Température : 7°2                         |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                             |
| Y                                         | 42,5 | 26,0                            | 4,70                    | 24,6 | 15,0                            | 2,49                         | N - C - S <sub>10</sub> - D |
| Température : 6°5                         |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                             |
| A                                         | »    | 35,66                           | »                       | »    | 26,28                           | »                            | C                           |
| D                                         | 43,1 | 27,4                            | »                       | 25,3 | 16,07                           | »                            | N - C                       |
| B                                         | 77,6 | »                               | »                       | 43,7 | »                               | »                            | N                           |
| W                                         | 75,0 | »                               | 3,80                    | 41,9 | »                               | 2,12                         | N - S <sub>10</sub>         |
| O                                         | »    | »                               | 6,90                    | »    | »                               | 6,45                         | S <sub>10</sub>             |
| S                                         | »    | 34,3                            | 3,40                    | »    | 24,8                            | 2,47                         | S <sub>10</sub> - C         |
| Z                                         | 41,8 | 26,1                            | 4,16                    | 24,3 | 15,2                            | 2,44                         | N - C - S <sub>10</sub>     |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |       |                                 |      | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|-------|---------------------------------|------|------------------------------|----------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |       |                                 |      |                              |                |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |      |                              |                |
|                                           |      |                                 |                         |       |                                 |      |                              |                |
| Température : 0°2                         |      |                                 |                         |       |                                 |      |                              |                |
| d                                         | »    | 35,67                           | »                       | »     | 26,29                           | »    | 1,209                        | C-C,2          |
| Température : 0°1                         |      |                                 |                         |       |                                 |      |                              |                |
| n                                         | »    | 34,60                           | 1,88                    | »     | 25,3                            | 1,41 | »                            | C-C,2-S,10     |
| Température : 0°                          |      |                                 |                         |       |                                 |      |                              |                |
| D,D                                       | 11,2 | 33,6                            | »                       | 7,73  | 23,2                            | »    | »                            | C              |
|                                           | 21,2 | 31,6                            | »                       | 13,88 | 20,7                            | »    | »                            |                |
| D                                         | 29,7 | 29,9                            | »                       | 18,6  | 18,7                            | »    | »                            | N-C            |
|                                           | 38,8 | 28,1                            | »                       | 23,2  | 16,8                            | »    | 1,332                        |                |
| DB                                        | 46,8 | 20,5                            | »                       | 28,0  | 12,2                            | »    | »                            | N              |
|                                           | 63,4 | 7,1                             | »                       | 37,2  | 4,16                            | »    | »                            |                |
| B                                         | 73,2 | »                               | »                       | 42,3  | »                               | »    | 1,352                        | N              |
| W                                         | 71,5 | »                               | 1,89                    | 41,2  | »                               | 1,09 | 1,355                        | N-S,10         |
|                                           | 71,5 | »                               | 1,82                    | 41,3  | »                               | 1,05 | 1,354                        |                |
| WO                                        | 67,0 | »                               | 1,81                    | 39,7  | »                               | 1,07 | 1,342                        | S,10           |
|                                           | 55,6 | »                               | 1,80                    | 35,3  | »                               | 1,15 | 1,298                        |                |
|                                           | 38,9 | »                               | 1,64                    | 27,7  | »                               | 1,17 | 1,222                        |                |
|                                           | 17,4 | »                               | 2,07                    | 14,6  | »                               | 1,76 | 1,128                        |                |
| O                                         | »    | »                               | 4,51                    | »     | »                               | 4,32 | 1,042                        | S,10           |
| OS <sub>2</sub>                           | »    | 17,6                            | 1,32                    | »     | 14,8                            | 1,11 | »                            | S,10           |
| S <sub>2</sub>                            | »    | 34,5                            | 1,90                    | »     | 25,3                            | 1,39 | »                            | S,10-C,2       |
| Z <sub>1</sub> Z                          | 21,6 | 30,3                            | 2,11                    | 14,0  | 19,7                            | 1,37 | »                            | C-S,10         |
| Z                                         | 37,1 | 27,5                            | 2,52                    | 22,1  | 16,5                            | 1,51 | 1,340                        | N-C-S,10       |
| ZW                                        | 42,5 | 21,7                            | 2,23                    | 25,5  | 13,0                            | 1,34 | 1,336                        | N-S,10         |
|                                           | 55,9 | 10,2                            | 2,06                    | 33,2  | 6,09                            | 1,22 | 1,341                        |                |
| Température : — 1°                        |      |                                 |                         |       |                                 |      |                              |                |
| A                                         | »    | 35,4                            | »                       | »     | 26,1                            | »    | »                            | C,2            |
| D <sub>1</sub>                            | 7,60 | 34,6                            | »                       | 5,34  | 24,3                            | »    | »                            | C,2-C          |
| D                                         | 38,0 | 28,6                            | »                       | 22,8  | 17,17                           | »    | »                            | N-C            |
| B                                         | 72,1 | »                               | »                       | 41,9  | »                               | »    | »                            | N              |
| W                                         | 71,8 | »                               | 1,90                    | 41,3  | »                               | 1,09 | »                            | N-S,10         |
| O                                         | »    | »                               | 3,96                    | »     | »                               | 3,81 | »                            | S,10           |
| S <sub>2</sub>                            | »    | 34,3                            | 1,80                    | »     | 25,2                            | 1,32 | »                            | S,10-C,2       |
| Z <sub>1</sub>                            | 7,00 | 33,2                            | 1,72                    | 4,93  | 23,4                            | 1,21 | »                            | C,2-C-S,10     |
| Z                                         | 36,6 | 27,5                            | 2,60                    | 21,9  | 16,5                            | 1,56 | »                            | N-C-S,10       |
| a <sub>1</sub>                            | »    | 1,40                            | »                       | »     | 1,38                            | »    | »                            | G              |
| b <sub>1</sub>                            | 3,40 | »                               | »                       | 3,29  | »                               | »    | »                            | G              |
| c <sub>1</sub>                            | »    | »                               | 3,60                    | »     | »                               | 3,47 | »                            | G              |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |       |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |                      |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|-------|---------------------------------|------------------------------|----------------|----------------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |       |                                 |                              |                |                      |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa  | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |                      |
| Température : — 1°2                       |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |                      |
| e                                         | »    | »                               | 3,94                    | »     | »                               | 3,79                         | (eutectique)   | S, 10 - G            |
| Température : — 2°7                       |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |                      |
|                                           | 16,5 | 32,3                            | »                       | 11,1  | 21,7                            | »                            | »              | C, 2 - C             |
| Température : — 4°                        |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |                      |
| A <sub>1</sub>                            | »    | 34,6                            | »                       | »     | 25,7                            | »                            | »              | C, 2                 |
| D <sub>1</sub>                            | 24,0 | 31,0                            | »                       | 15,5  | 20,0                            | »                            | »              | C, 2 - C             |
| D                                         | 36,2 | 29,0                            | »                       | 21,9  | 17,5                            | »                            | »              | N - C                |
| B                                         | 70,0 | »                               | »                       | 41,2  | »                               | »                            | »              | N                    |
| W                                         | 69,6 | »                               | 1,40                    | 40,7  | »                               | 0,82                         | »              | N - S, 10            |
| S <sub>2</sub>                            | »    | 33,6                            | 1,61                    | »     | 24,8                            | 1,19                         | »              | S, 10 - C, 2         |
| Z <sub>1</sub>                            | 23,4 | 29,9                            | 1,51                    | 15,12 | 19,32                           | 0,97                         | »              | C, 2 - C - S, 10     |
| Z                                         | 35,6 | 28,0                            | 1,88                    | 21,5  | 16,9                            | 1,14                         | »              | N - C - S, 10        |
| a <sub>1</sub>                            | »    | 6,02                            | »                       | »     | 5,68                            | »                            | »              | G                    |
| b <sub>1</sub>                            | 13,6 | »                               | »                       | 12,0  | »                               | »                            | »              | G                    |
| d <sub>1</sub>                            | 10,2 | »                               | 3,20                    | 8,99  | »                               | 2,82                         | »              | G - S, 10            |
| e <sub>1</sub>                            | »    | 4,90                            | 3,45                    | »     | 4,52                            | 3,19                         | »              | G - S, 10            |
| Température : — 5°85                      |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |                      |
| i                                         | 35,0 | 29,2                            | »                       | 21,2  | 17,7                            | »                            | »              | G - C, 2 - N         |
| Température : — 6°                        |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |                      |
| Y <sub>1</sub>                            | 34,6 | 28,8                            | 1,50                    | 21,0  | 17,5                            | 0,91                         | »              | G - C, 2 - N - S, 10 |
| Température : — 10°6                      |      |                                 |                         |       |                                 |                              |                |                      |
| A <sub>1</sub>                            | »    | 32,8                            | »                       | »     | 24,7                            | »                            | »              | C, 2                 |
| D <sub>2</sub>                            | 33,6 | 28,1                            | »                       | 20,8  | 17,4                            | »                            | »              | N - C, 2             |
| B                                         | 65,6 | »                               | »                       | 39,6  | »                               | »                            | »              | N                    |
| W                                         | 65,0 | »                               | 0,92                    | 39,2  | »                               | 0,56                         | »              | N - S, 10            |
| S <sub>2</sub>                            | »    | 32,2                            | 1,05                    | »     | 24,2                            | 0,79                         | »              | S, 10 - C, 2         |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |      |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |              |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------------------------------|----------------|--------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |                              |                |              |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>1</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>1</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |              |
|                                           |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |              |
| Température : — 10°6                      |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |              |
| Z <sub>2</sub>                            | 33,0 | 28,1                            | 0,82                    | 20,4 | 17,4                            | 0,51                         | »              | N-C, 2-S, 10 |
| a <sub>1</sub>                            | »    | 16,0                            | »                       | »    | 13,8                            | »                            | »              | G            |
| b <sub>1</sub>                            | 35,2 | »                               | »                       | 26,0 | »                               | »                            | »              | G            |
| d <sub>1</sub>                            | 34,0 | »                               | 1,80                    | 25,0 | »                               | 1,32                         | »              | G-S, 10      |
| e <sub>1</sub>                            | »    | 15,9                            | 2,20                    | »    | 13,5                            | 1,90                         | »              | G-S, 10      |
| a <sub>1</sub> b <sub>1</sub>             | 20,2 | 5,80                            | »                       | 16,0 | 4,60                            | »                            | »              | G            |
| d <sub>1</sub> e <sub>1</sub>             | 18,4 | 7,02                            | 2,00                    | 14,4 | 5,51                            | 1,57                         | »              | G-S, 10      |
| Température : — 17°7                      |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |              |
| a                                         | 60,9 | »                               | »                       | 37,8 | »                               | »                            | (eutectique)   | N-G          |
| Température : — 17°8                      |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |              |
| p                                         | 60,7 | »                               | 0,18                    | 37,7 | »                               | 0,12                         | (eutectique)   | N-S, 10-G    |
| Température : — 20°                       |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |              |
| A <sub>1</sub>                            | »    | 30,1                            | »                       | »    | 23,1                            | »                            | »              | C, 2         |
| D <sub>2</sub>                            | 32,4 | 26,8                            | »                       | 20,5 | 16,8                            | »                            | »              | N-C, 2       |
| S <sub>2</sub>                            | »    | 30,0                            | 0,32                    | »    | 23,0                            | 0,24                         | »              | S, 10 C, 2   |
| Z <sub>2</sub>                            | 31,2 | 27,0                            | 0,40                    | 19,7 | 17,0                            | 0,25                         | »              | N-C, 2-S, 10 |
| a <sub>1</sub>                            | »    | 27,7                            | »                       | »    | 21,7                            | »                            | »              | G            |
| f <sub>1</sub>                            | 51,2 | 9,6                             | »                       | 31,8 | 5,97                            | »                            | »              | N-G          |
| i <sub>1</sub>                            | 50,1 | 9,3                             | 0,42                    | 31,4 | 5,83                            | 0,26                         | »              | N-S, 10-G    |
| e <sub>1</sub>                            | »    | 27,7                            | 0,47                    | »    | 21,6                            | 0,37                         | »              | G-S, 10      |
| a <sub>1</sub> f <sub>1</sub>             | 20,4 | 20,0                            | »                       | 14,5 | 14,2                            | »                            | »              | G            |
| i <sub>1</sub> e <sub>1</sub>             | 28,0 | 17,0                            | 0,41                    | 19,3 | 11,69                           | 0,28                         | »              | G-S, 10      |
| Température : — 21°6                      |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |              |
| c                                         | »    | 29,7                            | »                       | »    | 22,9                            | »                            | (eutectique)   | C, 2-G       |
| Température : — 21°7                      |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |              |
| s                                         | »    | 29,6                            | 0,16                    | »    | 22,8                            | 0,12                         | (eutectique)   | C, 2-S, 10-G |

| Compositions en g. des solutions saturées |      |                                 |                         |      |                                 | Densités<br>des<br>solutions | Phases solides |                      |
|-------------------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|------|---------------------------------|------------------------------|----------------|----------------------|
| Pour 100 g. d'eau                         |      |                                 | Pour 100 g. de solution |      |                                 |                              |                |                      |
| NO <sup>3</sup> Na                        | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> | NO <sup>3</sup> Na      | ClNa | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |                              |                |                      |
| Température : — 23°                       |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |                      |
| D <sub>2</sub>                            | 31,6 | 26,4                            | »                       | 20,0 | 16,7                            | »                            | »              | N - C, 2             |
| Z <sub>2</sub>                            | 30,5 | 26,5                            | 0,20                    | 19,4 | 16,9                            | 0,13                         | »              | N - C, 2 - S, 10     |
| k <sub>1</sub>                            | 12,0 | 28,4                            | »                       | 8,55 | 20,2                            | »                            | »              | G - C, 2             |
| f <sub>1</sub>                            | 40,0 | 19,2                            | »                       | 25,1 | 12,06                           | »                            | »              | N - G                |
| i <sub>1</sub>                            | 38,8 | 18,4                            | 0,18                    | 24,6 | 11,70                           | 0,11                         | »              | N - S, 10 - G        |
| m <sub>1</sub>                            | 11,4 | 28,0                            | 0,19                    | 8,17 | 20,1                            | 0,13                         | »              | C, 2 - S, 10 - G     |
| Température : — 24°3                      |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |                      |
| v                                         | 32,0 | 26,4                            | »                       | 20,2 | 16,7                            | »                            | (eutectique)   | N - C, 2 - G         |
| Température : — 24°4                      |      |                                 |                         |      |                                 |                              |                |                      |
| Y <sub>2</sub>                            | 31,8 | 27,0                            | 0,12                    | 19,5 | 17,1                            | 0,08                         | (eutectique)   | N - C, 2 - S, 10 - G |

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons déterminé d'une manière complète les phénomènes d'équilibre stable qui peuvent se produire dans le système quaternaire :

Eau ; nitrate de sodium ; chlorure de sodium ; sulfate  
de sodium

dans tout l'intervalle de température accessible sous la pression atmosphérique.

Une telle étude n'a pas encore été faite, à notre connaissance, pour aucun système quaternaire.

Ce travail a été précédé de l'étude des trois systèmes ternaires qui sont compris dans le système quaternaire, étude nécessaire car les diagrammes d'équilibre n'étaient connus que d'une façon incomplète et très imparfaite.

La surface de cristallisation de chaque système ternaire a été tracée.

Nous avons apporté un soin particulier à la détermination des phases solides.

Cela était d'autant plus indispensable que nous avons rencontré des cas où un changement de phase solide se produisait sans brisure apparente des courbes de solubilité (isothermes et polythermes).

Les déterminations de densités (masses spécifiques) accompagnaient généralement les mesures de solubilité.

### 1. Système ternaire : eau ; nitrate de sodium ; chlorure de sodium.

Les équilibres ne font intervenir ni sel double ni cristaux mixtes, par suite, une solution saturée des deux sels

simples exist<sup>2</sup> à toute température comprise entre la température d'ébullition de cette solution ( $121^{\circ}4$ ) et la température d'eutexie ( $-24^{\circ}3$ ); le chlorure étant anhydre au-dessus de  $-5^{\circ}85$  et dihydraté au-dessous de cette température.

Par refroidissement, une solution quelconque saturée de nitrate et de chlorure anhydre cesse d'être saturée en chlorure, du nitrate pur se dépose; au contraire, le refroidissement d'une solution saturée de nitrate et de chlorure hydraté entraîne la cristallisation simultanée des deux sels.

La séparation du nitrate et du chlorure anhydre est possible, théoriquement d'une manière complète, sans faire intervenir l'évaporation.

Nos mesures ont mis en évidence un minimum de solubilité du chlorure dans certaines solutions de faible concentration en nitrate vers les températures inférieures à  $25^{\circ}$ .

Le diagramme d'équilibre est du même type que celui du système eau, chlorure de potassium, chlorure de sodium.

## 2. Système ternaire : eau ; sulfate de sodium ; chlorure de sodium.

Comme dans le système précédent, on ne rencontre ni sel double ni cristaux mixtes. Une solution saturée de sulfate et de chlorure peut être préparée à toute température comprise entre  $109^{\circ}1$  (température d'ébullition) et  $-21^{\circ}7$  (température d'eutexie) : sulfate anhydre ou sel de Glauber suivant que la température est supérieure ou inférieure à  $17^{\circ}9$ , chlorure anhydre au-dessus de  $+0^{\circ}1$  ou chlorure dihydraté au-dessous de cette température.

Une solution saturée des deux sels anhydres n'abandonne en se refroidissant que du chlorure. Une solution saturée de chlorure anhydre et de sel de Glauber dépose, au contraire, les deux sels par refroidissement; le chlorure se dépose à l'état de dihydrate dès que la température tombe au-dessous de  $+0^{\circ}1$ .

### 3. Système ternaire : eau ; sulfate de sodium ; nitrate de sodium.

Il résulte de nos expériences qu'un sulfonitrate de sodium hydraté peut exister comme phase solide à toutes les températures comprises entre  $13^{\circ}$  et  $74^{\circ}$ .

Ce composé, qui répond à la formule :



est identique à la darapskite, espèce naturelle trouvée au Chili dans certains caliches. Il est toujours à solubilité non congruente.

Il n'existe donc point de solution saturée de nitrate et de sulfate de sodium dans tout l'intervalle de température  $13^{\circ}$ - $74^{\circ}$ , mais il existe une solution saturée de nitrate et de darapskite et une solution saturée de darapskite et de sulfate de sodium ; le sulfate étant anhydre ou décahydraté suivant que la température est supérieure ou inférieure à  $24^{\circ}3$ .

La branche du sel double et celle du sulfate anhydre se raccordent sans cassure visible pour toutes les isothermes que nous avons tracées. Ce fait montre qu'un changement de phase solide peut passer inaperçu si l'on se limite à l'étude des solubilités.

Le système comporte quatre équilibres en présence de trois solides :

|                                                        | Température    |
|--------------------------------------------------------|----------------|
| Solution, nitrate, sulfate anhydre, darapskite,        | $74^{\circ}$   |
| Solution, sulfate anhydre, sel de Glauber, darapskite, | $24^{\circ}3$  |
| Solution, sel de Glauber, nitrate, darapskite,         | $13^{\circ}$   |
| Solution, sel de Glauber, nitrate, glace,              | $-17^{\circ}8$ |

La solubilité du sulfate est fortement abaissée en présence de nitrate ; celle du nitrate, au contraire, n'est point sensiblement modifiée en présence de sulfate.

La solution saturée de nitrate et de sulfate anhydre — qui ne peut exister qu'aux températures supérieures à  $74^{\circ}$  —

garde une concentration en sulfate pratiquement constante jusqu'à sa température d'ébullition (120°3). Cette solution abandonne du nitrate presque pur par refroidissement.

La solubilité du sulfate anhydre dans les solutions de nitrate diminue lorsque la température s'élève, comme dans l'eau pure, mais ce phénomène cesse de se produire pour les solutions très riches en nitrate.

Contrairement aux résultats obtenus pour les systèmes précédents, les équilibres observés ne pouvaient être prévus par les études partielles antérieures à notre travail.

Notre conclusion à l'existence d'un seul sulfonitrate, comme phase solide, est en désaccord avec un travail de Massink (intervalle 10°-35°, 1918) faisant intervenir trois sels doubles, dont celui que nous avons rencontré, mais elle s'accorde avec les résultats des études partielles de Foote (1925), Hamid (1926) et Benrath (1928).

#### 4. Etude de la darapskite.

Nous avons examiné différentes préparations de la darapskite, déduites du diagramme d'équilibre du système : eau, sulfate, nitrate de sodium, et étudié la déshydratation de ce sel double.

1. — Le plus simple pour préparer rapidement une quantité notable de darapskite est d'agiter un mélange, en proportions convenables, des constituants.

Le produit obtenu est impur car le sel double est toujours formé de très petits cristaux (souvent microscopiques) qui retiennent des quantités importantes d'eau-mère renfermant un gros excès de nitrate. L'impureté est au moins de 3,5 o/o. La température la plus favorable est 24°3.

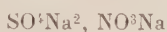
Pour obtenir de la darapskite pure, il est nécessaire d'avoir des cristaux de dimensions notables. Nous sommes arrivé à ce résultat par refroidissement lent et par évaporation lente d'une solution.

En faisant durer l'évaporation pendant plusieurs mois, nous avons obtenu des cristaux de darapskite d'une limpidité parfaite, notablement plus grands que les cristaux naturels.

II. — L'étude de la déshydratation de la darapskite n'a manifesté aucune particularité qui montre l'existence d'un composé d'hydratation intermédiaire.

La déshydratation est rapide aux températures avoisinant 100°.

Le produit obtenu est un sulfonitrate anhydre :



qui donne de la darapskite par rehydratation dans l'air humide à la température ordinaire alors qu'un mélange intime de nitrate et de sulfate anhydre ne s'hydrate pas dans les mêmes conditions.

Le composé  $\text{SO}^4\text{Na}^2, \text{NO}^3\text{Na}$  n'était pas connu.

L'existence de ce sel double est confirmée par la comparaison des volumes moléculaires des sels à l'état solide.

## 5. Système quaternaire.

Les équilibres mettent en jeu sept phases solides : nitrate, chlorure anhydre et dihydraté, sulfate anhydre et sel de Glauber, darapskite, glace.

Toutes les surfaces isothermes peuvent être rapportées à dix-neuf types d'après le nombre des nappes et la façon dont ces nappes sont disposées mutuellement.

Nous avons déterminé une surface isotherme pour chacun de ces types (figures de 26 à 43-11).

Il est difficile de comprendre les phénomènes qui se produisent sans se reporter aux figures.

Si l'on suit l'ordre des températures décroissantes, on voit la surface isotherme apparaître à 121°7 ; à cette température, elle est réduite à un point (point d'ébullition de la solution saturée des trois sels simples anhydres).

Les nappes relatives aux sels simples anhydres apparaissent dès que la température s'abaisse au-dessous de  $121^{\circ}7$  mais elles sont d'abord limitées par les lignes d'ébullition. Ces nappes atteignent successivement les faces du trièdre de référence. La surface isotherme est complète à partir de  $102^{\circ}7$ . Elle reste du même type jusqu'à  $74^{\circ}$ .

La nappe de la darapskite apparaît à  $74^{\circ}$ , puis elle sépare partiellement la nappe du nitrate et celle du sulfate, et atteint celle du chlorure à  $68^{\circ}5$ .

A cette température, une solution est en équilibre avec les quatre solides :

Nitrate, chlorure anhydre, sulfate anhydre, darapskite.

Il n'existe plus de solution saturée des trois sels simples à partir de  $68^{\circ}5$ , car la nappe du nitrate et celle du sulfate sont séparées entièrement par la nappe de la darapskite. Il existe une solution saturée de nitrate, chlorure anhydre, darapskite et une solution saturée de darapskite, chlorure, sulfate anhydre.

La surface isotherme reste du même type jusqu'à  $32^{\circ}4$ , température à laquelle apparaît le sel de Glauber.

Entre  $32^{\circ}4$  et  $24^{\circ}3$ , la nappe du sel de Glauber est uniquement en contact avec celle du sulfate anhydre. Elle touche également la nappe de la darapskite à partir de  $24^{\circ}3$  et celle du chlorure à partir de  $17^{\circ}9$ .

A  $16^{\circ}$ , une nouvelle solution est en équilibre avec quatre solides :

Sulfate anhydre, sel de Glauber, chlorure anhydre, darapskite.

De  $13^{\circ}$  à  $7^{\circ}2$  la nappe du sel de Glauber et celle du nitrate ne sont plus séparées que partiellement par la nappe de la darapskite.

Le sel double disparaît comme phase solide à  $7^{\circ}2$ , température à laquelle une troisième solution est en équilibre avec quatre sels :

Nitrate, chlorure anhydre, sel de Glauber, darapskite.

La surface isotherme est de nouveau aussi simple que possible de  $7^{\circ}2$  à  $+ 0^{\circ}2$ .

On retrouve, comme aux températures supérieures à  $68^{\circ}5$ , une solution saturée des trois sels simples mais ici le sulfate est décahydraté.

Les phénomènes deviennent plus compliqués au-dessous de  $+ 0^{\circ}2$ .

On rencontre entre cette température et  $- 24^{\circ}4$  douze types différents de surfaces isothermes.

Le chlorure dihydraté apparaît à  $+ 0^{\circ}2$ , la glace à  $0^{\circ}$ .

Le chlorure anhydre disparaît à  $- 6^{\circ}$ , température à laquelle une quatrième solution est saturée de quatre solides :

Chlorure anhydre, chlorure dihydraté, nitrate, sel de Glauber.

Au-dessous de  $- 6^{\circ}$ , la surface isotherme se réduit rapidement.

Elle n'est plus qu'une petite pyramide triangulaire ne présentant aucun point de contact avec les faces du trièdre à partir de  $- 24^{\circ}3$ .

Les quatre sommets de cette pyramide sont confondus à  $- 24^{\circ}4$ , température d'eutexie quaternaire à laquelle la solution est saturée des quatre solides :

Nitrate, chlorure dihydraté, sel de Glauber, glace.

Toutes les solutions saturées de trois solides que l'on rencontre de  $121^{\circ}7$  à  $- 24^{\circ}4$  appartiennent à quinze séries différentes.

Les études antérieures où l'on admettait simplement l'existence d'une solution saturée des trois sels simples à toute température ne laissaient en rien prévoir la variété des phénomènes que nous avons rencontrés.

Nous avons tracé des diagrammes qui donnent les compositions de toutes les solutions saturées de trois sels pour une température quelconque.

Ces diagrammes permettent de déterminer, d'une façon précise, les températures et les concentrations qui correspondent aux équilibres avec quatre solides.

A partir de ces diagrammes et en s'aidant des nombreuses surfaces isothermes qui ont été déterminées, il est possible de tracer d'une manière suffisamment approchée la surface isotherme relative à une température quelconque.

On dispose donc des moyens nécessaires pour étudier, d'une façon systématique, les différents problèmes ne faisant intervenir que l'eau, le nitrate, le chlorure et le sulfate de sodium : ainsi, par exemple, dissolution d'un mélange des trois sels, cristallisation des solutions par évaporation ou par refroidissement, recherche de cycles de séparation des sels.

---

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Les nombres placés entre parenthèses dans le texte renvoient aux numéros de cet index.

1. C. TOURNEUX. — *Annales de Chimie*, t. XI, 1919, p. 233.
2. C. TOURNEUX et Mlle M. PERNOT. — *Bulletin de la Société Chimique*, t. XLI, 1927, p. 397.
3. L. GAY-LUSSAC. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, 1819, p. 296.
4. L. MAUMENE. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVIII, 1864, p. 81.
5. EARL OF BERKELEY. — *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, t. CCIII (A), 1904, p. 211.
6. M. OSWALD. — *Annales de Chimie*, t. I, 1914, p. 70.
7. W. REINDERS. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. XCIII, 1915, p. 20.
8. J. NICOL. — *Philosophical Magazine and Journal of Science*, t. XXXI, 1891, p. 369.
9. A. COPPADORO. — *Atti della reale Accademia nazionale dei Lincei*, t. XXI-2, 1912, p. 842.
10. P. FEDOTIEFF et J. KOLTENOW. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. LXXXV, 1914, p. 251.
11. K. UYEDA. — *Memoirs of the College of Science and Engineering, Kyoto*, t. II, 1910, p. 245.
12. L. HAIGH. — *Journal of the American Chemical Society*, t. XXXIV, 1912, p. 1137.
13. A. MASSINK. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XCII, 1918, p. 351.
14. P. MONDAIN-MONVAL. — *Annales de Chimie*, t. III, 1925, p. 130.
15. EARL OF BERKELEY et P. APPLEBY. — *Proceedings of the Royal Society (séries A)*, t. LXXXV, 1911, p. 501.
16. C. DE COPPET. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXII, 1897, p. 240.
17. F. RUDORFF. — *Annalen der Physik und Chemie von Poggen-dorf*, t. CXLV, 1872, p. 607.

18. W. RORER<sup>1</sup> BUSH. — *Journal of the American Chemical Society*, t. XL, 1918, p. 1209.
19. C. DE COPPET. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, 1872, p. 544.
20. MAZZOTTO. — *Rendiconti del Reale Istituto lombardo di scienze e lettere* (2), t. XXII, 1890.
21. W. MEYERHOFFER et A. SAUNDERS. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXVIII, 1899, p. 453.
22. C. DE COPPET. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, 1883, p. 411.
23. C. MATIGNON. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXLVIII, 1909, p. 550.
24. H. LÆWEL. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, 1857, p. 50.
25. T. RICHARDS et R. WELLS. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XLIII, 1903, p. 471.
26. C. DICKENSON et F. MULLER. — *Journal of the American Chemical Society*, t. XXIX, 1907, p. 1318.
27. T. RICHARDS et V. YNGVE. — *Journal of the American Chemical Society*, t. XL, 1918, p. 164.
28. C. DE COPPET. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, 1872, p. 539.
29. G. MATIGNON et F. MEYER. — *Annales de Chimie*, t. IX, 1918, p. 255.
30. J. LEATHER et J. MUKERJI. — *Memoirs of the Department of Agriculture in India*, sér. 3, 1913, p. 177.
31. F. FROWEIN et E. VON MUHLEND AHL. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, t. XXXIX, 1926, p. 1488.
32. F. HÖLZL et H. CROTOGINO. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. CLIX, 1926, p. 78.
33. H. SCHREINEMAKERS. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XI, 1893, p. 76.
34. A. FINDLAY et J. CRUICKSHANK. — *Journal of the Chemical Society*, t. CXXIX, 1926, p. 316.
35. A. SEIDELL. — *American Chemical Journal*, t. XXVII, 1902, p. 52.
36. J. BELL et W. ROBINSON. — *Journal of Physical Chemistry*, t. XI, 1907, p. 396.
37. H. SCHREINEMAKERS et C. DE BAAT. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LXVII, 1909, p. 553.
38. J. D'ANS. — *Kali*, t. IX, 1915, p. 161.

39. N. KURNAKOW et S. ZEMCUZNY. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. CXL, 1924, p. 149.
40. A. PELLING. — *Journal of the South African Chemical Institute*, t. VIII, 1925, p. 3.
41. W. BLASDALE. — *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, t. X, 1918, p. 344.
42. J. VAN'T HOFF et W. MEYERHOFFER. — *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, 1904, p. 1418.
43. W. MEYERHOFFER et A. SAUNDERS. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXXI, 1899, p. 381.
44. W. HIDDEN et J. MACKINTOSH. — *The American Journal of Sciences* (III), t. XXXVI, 1888, p. 463.
45. L. PENFIELD. — *The American Journal of Sciences* (IV), t. IX, 1900, p. 425.
46. J. VAN'T HOFF. — *Die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen*, Leipzig, 1912.
47. W. FOOTE. — *The American Journal of Sciences* (5), t. IX, 1925, p. 441.
48. A. HAMID. — *Journal of the Chemical Society*, t. CXXIX, 1926, p. 199.
49. G. POTDAR. — *Caliche*, t. VII, 1925, p. 385.
50. A. BENRATH. — *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, t. CLXX, 1928, p. 257.
51. C. DE MARIGNAC. — *Annales des Mines* (5), t. XII, 1857, p. 44.
52. A. DIETZE. — *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, t. XIX, 1891, p. 44.
53. A. OSANN. — *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, t. XXIII, 1894, p. 584.
54. A. DE SCHULTEN. — *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XIX, 1896, p. 161.
55. H. COPAUX et H. PERPEROT. — *Chimie Minérale*, t. II, 1925, p. 127, Paris.

*Nota.* — Nous n'avons pas vu les mémoires se rapportant aux numéros 11, 17, 20, 30, 40, 44 et 45; nous avons trouvé les nombres expérimentaux dans les ouvrages suivants :

A. SEIDELL. — *Solubilities of Inorganic and Organic Substances*, New-York, 1919; *Supplément*, New-York-Paris, 1928.

MARIE. — *Tables annuelles de constantes et données numériques*, Paris.

# TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                      | Pages |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION. . . . .                                                                | I     |
| Chapitre premier. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.                                         |       |
| 1. Préparation des solutions saturées . . . . .                                      | 5     |
| 2. Points de transition. . . . .                                                     | 10    |
| 3. Points d'eutexie . . . . .                                                        | 11    |
| 4. Points d'ébullition des solutions saturées . . . . .                              | 12    |
| Chapitre II. — LES SYSTÈMES BINAIRES.                                                |       |
| 1. Le système $H^2O - NO^3Na$ . . . . .                                              | 15    |
| 2. Le système $H^2O - ClNa$ . . . . .                                                | 17    |
| 3. Le système $H^2O - SO^4Na^2$ . . . . .                                            | 18    |
| Chapitre III. — LE SYSTÈME TERNAIRE : EAU, NITRATE<br>DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM. |       |
| 1. Isothermes . . . . .                                                              | 21    |
| 2. Diagrammes d'ensemble . . . . .                                                   | 28    |
| Chapitre IV. — LE SYSTÈME TERNAIRE : EAU, SULFATE<br>DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM.  |       |
| . . . . .                                                                            | 37    |
| Chapitre V. — LE SYSTÈME TERNAIRE : EAU, SULFATE<br>DE SODIUM, NITRATE DE SODIUM.    |       |
| 1. Diagrammes isothermiques . . . . .                                                | 43    |
| 2. Diagrammes polythermiques . . . . .                                               | 54    |
| 3. Composition du sel double . . . . .                                               | 60    |
| Chapitre VI. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DARAPSKITE.                              |       |
| 1. Préparation de la darapskite . . . . .                                            | 74    |
| 2. Expériences sur la déshydratation de la darapskite . . . . .                      | 84    |

Chapitre VII. — LE SYSTÈME QUATERNAIRE : EAU, NITRATE  
DE SODIUM, CHLORURE DE SODIUM, SULFATE DE SODIUM.

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| 1. Les surfaces isothermes . . . . .   | 89  |
| 2. Diagrammes polythermiques . . . . . | 118 |
| NOMBRES EXPÉRIMENTAUX . . . . .        | 128 |
| RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS. . . . .         | 145 |
| INDEX BIBLIOGRAPHIQUE . . . . .        | 153 |

---





